Pubblicazione bimensile. *Roma 2 luglio 1905.* **N. 1.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XIV.° — Fascicolo 1°

2° SEMESTRE.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 2 luglio **1905.**

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SILVIUCCI

1905

Smithsonian Institution
AUG 7 1905
National Museum.

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagne di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei · qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto. è messa a carico degli autori.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

2° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1905

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 2 luglio 1905.

Fisica. — *Sulla natura della pressione osmotica.* Nota del Corrispondente A. Battelli e di A. Stefanini [1].

1. Da qualche tempo abbiamo in corso delle ricerche, dirette a riconoscere se è possibile stabilire alcuni fatti sperimentali che possano servire a decidere della natura della pressione osmotica; la quale non è assegnata con sicurezza, nonostante i molti studi di cui è stata finora oggetto.

La spiegazione più generalmente ammessa dei fatti che si osservano allorchè una membrana semipermeabile separa una soluzione dal solvente puro, è quella di van't Hoff, di attribuire cioè la pressione osmotica che in quei casi si presenta, agli urti delle molecole del soluto contro la membrana. Com'è noto, il concetto che guidò il van't Hoff è quello di ritenere che le sostanze disciolte si trovino in seno alla soluzione in uno stato analogo allo stato gasoso; e da tal concetto, completato con l'ipotesi di Arrhenius sulla dissociazione elettrolitica, è derivata la teoria più geniale delle soluzioni, che ha provocato studi oltremodo importanti e che ha trovato applicazioni estesissime.

Ma per quanto geniale essa sia, e nonostante le molte conferme che ha ricevuto da svariatissimi esperimenti, la teoria van't Hoff-Arrhenius è stata da molti contrariata; e noi abbiamo già avuto occasione di esporre estesamente [2] le principali prove che si possono addurre in suo favore, e le principali obiezioni che le si possono muovere. L'esame spassionato che noi allora facemmo, ci condusse a concludere che alcune di quelle obiezioni restavano ancora da risolvere, e che quindi alla teoria della dissociazione elettrolitica

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di fisica dell'Università di Pisa.

[2] A. Battelli e A. Stefanini, *La teoria della dissociazione elettrolitica.* Lucca, Baroni, 1899.

mancava quell'armonia e quell'evidenza, che sarebbero necessarie per farla ritenere dimostrata.

Molti dei dubbi che allora ci si presentavano, furono poco dopo nuovamente sollevati da Fitzgerald (1), da Kahlenberg (2), da Quincke (3) e da altri, ed anche recentemente il Traube (4) torna ad impugnare la spiegazione che della pressione osmotica fu data da van't Hoff; e d'altra parte Barkeley e Hartley (5) hanno pubblicato dei resultati, che per la pressione osmotica discorderebbero notevolmente — se fossero definitivi — da quelli che la teoria farebbe prevedere.

Le nostre esperienze, che tendono, fra l'altro, a ricercare l'esatta relazione fra pressione osmotica e temperatura, per la lentezza con cui necessariamente debbono procedere, e per le difficoltà materiali che presentano, non sono ancora del tutto ultimate; ma crediamo opportuno esporre intanto alcuni resultati già ottenuti, e le considerazioni che ci vengono suggerite dalla lettura della recente Memoria del Traube.

2. Dall'esame di numerosi dati sperimentali il Traube giunge a formulare le conclusioni seguenti:

Quanto maggiore è la velocità osmotica di una sostanza solubile nell'acqua, tanto più tale sostanza ne abbassa la costante capillare.

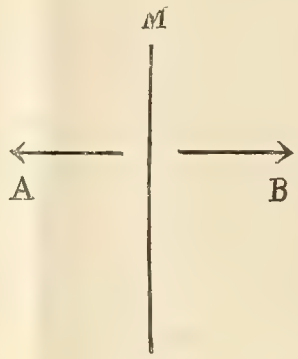


Fig. 1ª.

Le sostanze invece che non possono attraversare le membrane (rispetto alle quali cioè le membrane sono semipermeabili) accrescono la costante capillare dell'acqua.

E dalla connessione che così stabilisce fra la capillarità e l'osmosi, egli è indotto a immaginare i processi osmotici nel modo illustrato dallo schema della fig. 1ª.

(1) *Nature*, 62, pag. 524, 1900.

(2) Journ. Phys. Chem., 5, pag. 339, 1901 e Beibl. zu den. Ann. der Phys., 26, pag. 670, 1902.

(3) Drude's. Ann. 7, pag. 631, 1902.

(4) Phil. Mag. (6), 8, pag. 704, 1904.

(5) Proc. R. Soc., 73, pag. 436, 1904.

Sia M una membrana, e A e B due liquidi che essa separa. Le superficî di ambedue i liquidi sono attratte verso l'interno con una forza che è determinata dalla loro tensione superficiale. Se la tensione superficiale di A è maggiore di quella di B, allora B attraverserà la membrana, o avrà la tendenza ad attraversarla. *La differenza fra le tensioni superficiali è quella che determina la direzione e la velocità dell'osmosi*, ed è a tal differenza che, secondo Traube, si deve la pressione osmotica. Egli ritiene perciò di aver messo finalmente in luce l'origine della pressione osmotica, la cui natura si rivelerebbe quale, non ostante le molte critiche sfavorevoli, era stata da lui propugnata da parecchi anni. La migrazione dell'acqua nelle soluzioni di zucchero e la pressione che ne risulta sono dovute, secondo Traube, alla differenza fra le tensioni superficiali del solvente e della soluzione, e a niente altro; e non può più sostenersi l'ipotesi, che ascrive la pressione osmotica solamente alle molecole del soluto.

3. Queste conclusioni il Traube le conforta con dati numerici relativi alle conseguenze che se ne traggono per la solubilità relativa di due liquidi, di un solido in un liquido, del potere narcotico di varie sostanze, ecc., su cui non è il caso d'insistere; qui dobbiamo fermarci soltanto a considerare il suo concetto fondamentale, che è quello di far dipendere la pressione osmotica dai fenomeni capillari.

Tale spiegazione era stata suggerita anche da Jäger [1] e da Moore [2], e nel nostro libro citato (pag. 10) accennammo ai calcoli che quest'ultimo faceva per determinare il diametro che avrebbero dovuto avere i tubi capillari della membrana separante il solvente dalla soluzione, perchè in essi la tensione superficiale avesse il valore della pressione osmotica. Noi non insistemmo allora su tali spiegazioni; ma ora che la questione si presenta sotto un nuovo aspetto, dobbiamo riprendere in esame pure quei lavori, che conducono a conclusioni anche più determinate di quelle del Traube, il quale si limita a stabilire che la direzione e la velocità dell'osmosi dipendono dalla differenza fra le tensioni superficiali dei due liquidi, e non riconosce alcuna relazione numerica costante fra quelle differenze e il valore della pressione osmotica.

4. L'Jäger considerando un tubo ad anello, diviso inferiormente da una membrana semipermeabile, e in cui si trovi da una parte la soluzione, dall'altra il solvente, e calcolando i lavori occorrenti pel passaggio di una molecola del solvente dalla soluzione o dal solvente puro nel vapore soprastante, deduce la relazione

$$\alpha' - \alpha = k p v , \tag{1}$$

(1) Viener Ber., 100, 1891.

(2) Phil. Mag. (5), 38, pag. 279, 1894.

dove α e α' sono le tensioni superficiali del solvente e della soluzione respettivamente v il volume del solvente che passa attraverso la membrana, p la pressione osmotica, e k una costante.

Secondo Jäger, cioè, la pressione osmotica è proporzionale alla differenza fra le tensioni superficiali della soluzione e del solvente puro.

A questa medesima conclusione giunge per altra via anche Jaumann (1); e pure il Bouty (2) aveva espresso l'opinione che la pressione osmotica fosse il risultato di un'attrazione fra soluzione e solvente.

Il Monti (3) però, contro la spiegazione dell' Jäger obiettò che — a parte certe difficoltà teoriche che la farebbero apparire piuttosto possibile che necessaria — per le soluzioni acquose di salicina si ha $\alpha' < \alpha$, mentre tali soluzioni dànno una pressione osmotica positiva. Adunque la relazione (1) sarebbe contraddetta dall'esperienza.

E contro le conclusioni del Moore, secondo il quale il passaggio dei liquidi attraverso un setto qualunque dovrebbe sempre effettuarsi dalla parte ove la tensione superficiale è minore verso quella dov'è maggiore, il Monti portò il caso dell'alcool etilico e dell'acqua, separati da una membrana animale. Siccome è l'acqua che va verso l'alcool attraverso la membrana, il passaggio avviene qui in senso opposto a quello voluto dal Moore.

Questi fatti citati dal Monti stanno anche contro la spiegazione proposta dal Traube.

5. A noi è tuttavia sembrato che il concetto del Traube — che già da tempo antico per vie diverse si era presentato alla mente dei fisici — di attribuire i fenomeni osmotici a differenze di tensioni superficiali (nel senso più generale, comprendendovi, cioè, tanto la diosmosi quanto l'osmosi del v. Hoff), sia giusto; e abbiamo perciò voluto ricercare se fosse possibile, con opportune modificazioni, conciliarlo coi fatti citati e con tutti gli altri già bene stabiliti.

6. Per metterci nelle condizioni in cui le conclusioni di Traube e di Jäger siano rigorosamente applicabili, bisognava escludere il caso delle membrane ordinarie, e studiare ciò che avviene con quelle semipermeabili.

Infatti, se quando l'acqua è separata dall'alcool per mezzo di una membrana animale è l'acqua che va verso l'alcool, si potrebbe rispondere alla difficoltà affacciata dal Monti osservando che ciò avviene perchè la vescica di bove s'imbeve circa 8 volte più di acqua che di alcool; ma che se adoperasi come setto separatore il cautciù, che s'imbeve di alcool e non di

(1) Drude's Ann., 3, pag. 578, 1900.
(2) Journ. de Phys. (3), 4, pag. 165, 1895.
(3) N. Cim. (4), 5, pag. 186, 1897.

acqua, è l'alcool che va verso l'acqua [1], come vorrebbero le conclusioni di Moore e di Traube.

Abbiamo voluto perciò studiare il comportamento dell'alcool etilico e dell'acqua separati da una membrana semipermeabile; e poichè quella di ferrocianuro di rame è disciolta dall'alcool, abbiamo ricorso a una membrana di ferrocianuro di nichel, sulla quale l'alcool non ha nessun'azione.

Anche con questa membrana, nel primo stadio del fenomeno è l'acqua che attraversa la membrana per entrare nello spazio occupato dall'alcool. Dunque anche questo fatto starebbe contro il Moore e il Traube, e confermerebbe le obiezioni del Monti.

7. L'osservazione però e l'esame di altri fatti ci hanno condotto a modificare il concetto del Traube, in maniera da interpretare i fenomeni noti e da annullare le obiezioni sopra esposte.

Noi riteniamo, cioè, che è sempre la differenza fra le tensioni superficiali che determina il senso dell'osmosi, ma non crediamo che il passaggio attraverso la membrana debba avvenire sempre dal liquido di tensione superficiale minore a quello di tensione maggiore, come vuole il Traube. *Tale passaggio deve invece*, secondo noi, *avvenire caso per caso in quel senso, che serve ad uguagliare le tensioni superficiali dei liquidi che sono dalle due parti della membrana.*

8. Vediamo come questo nuovo concetto dei fenomeni osmotici spieghi tutti i fatti conosciuti.

a) Nel caso dell'alcool, infatti, se la membrana è assolutamente impermeabile all'alcool, è l'acqua che deve andare verso l'alcool o verso la soluzione alcoolica, perchè una diluizione maggiore della soluzione alcoolica tende a portare all'uguaglianza le tensioni superficiali dei due liquidi separati dalla membrana.

Ma se la membrana è permeabile anche all'alcool, nello stesso tempo che l'acqua va verso l'alcool, questo deve andare verso l'acqua, perchè ambedue questi passaggi tendono ad uguagliare la tensione superficiale dalle due parti della membrana.

Ora, questo è precisamente ciò che abbiamo trovato con la membrana di ferrocianuro di nichel. Mettendo nell' interno della cellula osmotica alcool etilico assoluto e all'esterno acqua, si stabilisce subito nell' interno un eccesso di pressione di circa 2 cm. di liquido, che rimane stazionario per 24 ore circa.

Dopo 3 giorni però, *la pressione interna è divenuta uguale a quella esterna*; si è trovato alcool all'esterno, e *i due liquidi dalle due parti della membrana si sono trovati di ugual tensione superficiale.*

[1] Dutrochet (in Wundt, Physique médicale, 1871, pag. 126).

Comportamento del tutto uguale si è ottenuto mettendo all' interno della cellula osmotica una soluzione di alcool etilico al 5 %, e all' esterno acqua pura.

Ed altrettanto avviene se acqua ed alcool sono separati dall'argilla porosa. Si determina, anche allora, dapprima un eccesso di pressione nello interno; l'acqua viene assorbita con avidità dall'alcool per qualche giorno, poi si ristabilisce poco a poco l'equilibrio di pressione all' interno e all'esterno; e infine i due liquidi entro e fuori del vasetto hanno la stessa tensione superficiale.

Secondo il nostro concetto, *la maggiore o minore intensità di una corrente rispetto all'altra deve dipendere dai valori relativi della variazione che la costante capillare di uno dei due liquidi subisce, allorchè con N delle sue molecole si mescolano n molecole dell'altro.*

Cioè, dovrà essere più veloce il passaggio di quel liquido, che a numero uguale di molecole produce sull'altro una variazione minore nella tensione superficiale.

Nel caso dell'alcool e dell'acqua noi abbiamo trovato che l'aggiunta di una molecola d'alcool in N molecole d'acqua, produce nella tensione superficiale dell'acqua un abbassamento maggiore dell'aumento che nella tensione dell' alcool produce una molecola d'acqua aggiunta ad N molecole d'alcool.

Questo resultato spiega perchè attraverso la membrana o il vasetto poroso, di cui noi abbiamo fatto uso, è l'acqua che da principio va in maggior copia verso l'alcool. Poichè lo scambio dei liquidi deve avvenire in modo da uguagliare la tensione superficiale dalle due parti, è infatti necessario che le molecole dell'acqua entrino in maggior quantità nella cellula osmotica o nel vasetto a diluire l'alcool, per alzarne la tensione superficiale, e per bilanciare l'effetto più intenso, che un minor numero di molecole d'alcool producono per abbassare la tensione dell'acqua dall'altra parte.

Tutto ciò deve essere indipendente dalle quantità assolute di alcool e di acqua che si trovano dalle due parti del setto; perchè l' effetto attivo della mescolanza reciproca si deve manifestare da prima solamente entro lo spessore del setto. Ed in vero, come dicemmo, lo stesso andamento si osserva tanto con alcool assoluto, che con soluzione di alcool al 5 %.

b) Per quanto si riferisce al comportamento delle soluzioni di salicina, siccome questa non può attraversare la membrana di ferrocianuro di rame (o almeno l'attraversa con difficoltà) e quindi non può portarsi nell'acqua per diminuirne la tensione superficiale fino al valore che ha per la soluzione che trovasi entro la cellula osmotica, è naturale che sia l'acqua che vada nella soluzione. Ogni diluizione della soluzione di salicina, aumentandone infatti la tensione superficiale, tende ad uguagliare — nel solo modo ora possibile — la tensione dalle due parti.

c) E questo nostro concetto, mentre spiega le anomalie segnalate dal Monti, rende ragione anche dei casi normali.

Infatti, per le soluzioni di quei corpi che aumentano la tensione superficiale dell'acqua, come il cloruro di sodio, il nitrato di potassio, ecc. è chiaro che l'acqua debba entrare nella cellula a stabilirvi la pressione osmotica; perchè se il soluto non attraversa la membrana, è solamente con una diluizione della soluzione, che si può portare all'uguaglianza la tensione superficiale dalle due parti. L'entrata dell'acqua dovrà tuttavia ad un certo punto cessare; quando cioè, la pressione osmotica avrà acquistato un valore sufficiente ad ostacolarla.

Secondo tutte le esperienze conosciute, non vi è peraltro alcuna membrana che sia assolutamente impermeabile alle molecole delle sostanze disciolte nell'acqua. Lo dimostra, del resto, anche il fatto, che lo spessore delle membrane così dette semipermeabili si accresce tanto più, quanto più dura l'azione dei liquidi membranogeni.

Stando al concetto che l'osmosi avviene nel senso più adatto ad uguagliare le tensioni superficiali dalle due parti della membrana, è infatti naturale che anche il soluto debba — se lo può — passare in parte nell'acqua pura; perchè questo passaggio, al pari del passaggio dell'acqua nella soluzione, tende ad uguagliare le tensioni superficiali. Se però le molecole del soluto trovano difficoltà a passare a traverso la membrana, sarà più abbondante il passaggio dell'acqua, supponendo che nell'interno del vasetto l'acqua possa entrare liberamente, cioè che il vasetto sia aperto.

Ma se impediamo all'acqua di entrare, se manteniamo, cioè, nell'interno la pressione osmotica facendo restar costante il volume della soluzione, allora essendo opposto un ostacolo all'entrata dell'acqua, è probabile che il soluto esca in maggior copia dall'osmometro; e poichè ad un'uscita del soluto corrisponde un abbassamento della concentrazione interna e un aumento nella tensione superficiale all'esterno, ne consegue che nell'osmometro entrerà meno acqua di quella che entrerebbe se la membrana non si lasciasse attraversare dal soluto. La pressione osmotica effettiva dovrà in tal caso esser minore di quella, che si avrebbe se il passaggio del soluto non avvenisse.

Queste considerazioni potrebbero spiegare perchè con membrane diverse la pressione osmotica di una stessa sostanza è stata trovata diversa. Dove la pressione osmotica è minore, la permeabilità al soluto dovrebbe esser maggiore.

Con alcune celle, che stiamo costruendo in modo che possano sopportare fortissime pressioni, ci riserbiamo di eseguire delle esperienze per verificare anche queste consequenze del nostro ragionamento.

9. Nella citata Memoria il Traube dice che una membrana, la quale non è attraversata da una sostanza in soluzione acquosa allorchè questa so-

luzione ha tensione superficiale maggiore dell'acqua, potrà divenire permeabile a quella sostanza se si aggiunge alla soluzione un corpo, che ne abbassi la tensione superficiale al di sotto di quella dell'acqua. E il Traube avvertiva di voler sottoporre a prova sperimentale questa sua conclusione.

Secondo però quanto abbiamo dimostrato di sopra, ciò che dice il Traube non dovrebbe avvenire.

Infatti, abbiamo stabilito che il passaggio delle diverse sostanze succede sempre nel senso più adatto a ridurre uguali le tensioni superficiali dalle due parti della membrana: vediamo adunque che cosa dovrebbe accadere nel caso proposto dal Traube, che si può realizzare separando, mediante una membrana di ferrocianuro di nichel, l'acqua da una soluzione acquosa di KNO_3, e aggiungendo poi tanto alcool etilico, da portarne la tensione superficiale ad esser minore di quella dell'acqua.

In questo caso apparisce impossibile che il KNO_3 passi nell'acqua pura dopo che nella sua soluzione si è aggiunto l'alcool; poichè, se tal passaggio avvenisse, il KNO_3 uscendo dalla cellula diminuirebbe ancor più la tensione superficiale della soluzione, mentre, sciogliendosi nell'acqua pura, aumenterebbe la tensione superficiale all'esterno; in tal modo invece di annullarla, renderebbe ancora maggiore la differenza fra le tensioni superficiali dalle due parti nella membrana.

Nel nostro concetto, invece, dovrebbe accadere tutt'altro. Cioè: d'ordinario il KNO_3 esce dalla cellula attraverso le membrane precipitate e ciò coopera, col passaggio inverso dell'acqua, all'uguaglianza delle tensioni superficiali. Ma se l'alcool etilico aggiunto ha fatto scendere la tensione superficiale della soluzione al di sotto di quella dell'acqua, il passaggio del KNO_3 deve cessare affatto; perchè, come abbiamo detto, tal passaggio aumenterebbe la differenza di tensione superficiale fra i due liquidi. Dovrà invece passare all'esterno solamente dell'alcool, perchè soltanto questo passaggio è necessario e sufficiente a stabilire l'uguaglianza dalle due parti.

Per interpretare ciò che afferma il Traube, bisognerebbe supporre che la nuova soluzione delle due sostanze (di cui una aumenta e l'altra diminuisce la tensione superficiale) funzionasse come un unico liquido, di tensione superficiale minore di quella dell'acqua, e che perciò — nel suo concetto — per tal liquido la membrana non fosse più semipermeabile. Ovvero, cessando la membrana di essere impervia al primo soluto, verso la parte dell'acqua pura dovrebbe passare un miscuglio delle due sostanze (nel caso supposto di KNO_3 e C_2H_6O) in modo che prevalendo quella che abbassa la costante capillare dell'acqua, le tensioni superficiali dalle due parti divenissero uguali.

Tutto ciò è sommamente improbabile; pur nondimeno ci riserbiamo di eseguire delle esperienze anche in proposito.

10. Già il fatto, da noi constatato (8*a*) — che in breve tempo viene a cessare quell'eccesso di pressione interna, che si stabiliva in un osmometro a ferrocianuro di nichel contenente una soluzione di alcole etilico, allorchè esso veniva immerso nell'acqua pura — mostra che la causa determinante la pressione osmotica deve ricercarsi nella differenza fra le tensioni superficiali dei due liquidi, e non già negli urti delle molecole del soluto contro le pareti ad esse impermeabili.

Ma per l'importanza capitale che ha questo resultato, abbiamo voluto assicurarcene in altro modo più diretto.

Se una membrana semipermeabile separa due soluzioni non isotoniche, secondo van't Hoff si deve stabilire una pressione osmotica in quella soluzione, che ha una concentrazione molecolare maggiore.

Secondo quanto abbiamo esposto fin qui, deve invece avvenire che se una membrana semipermeabile separa due soluzioni di ugual tensione superficiale, sebbene separatamente esse non sieno isosmotiche rispetto all'acqua pura, non si deve stabilire nessuna differenza di pressione.

L'esperienza dà resultati del tutto conformi a questa nostra conclusione.

Infatti, con un osmometro a ferrocianuro di nichel abbiamo trovato che *soluzioni aventi ugual tensione superficiale sono sempre, poste dalle due parti della membrana, in equilibrio osmotico, quantunque non equimolecolari.*

Ad es., abbiamo trovato che una soluzione di NaCl al 5 % ha la stessa tensione superficiale di una soluzione di $CuSO_4$ al 5,156 %.

Tali soluzioni non sono evidentemente equimolecolari: ebbene, mettendone una all'interno e l'altra all'esterno della cellula osmotica, non si è stabilito alcuna differenza fra la pressione interna e quella esterna.

Si potrebbe obiettare che trattandosi di soluzioni di elettroliti, una diversa dissociazione dei due soluti potrebbe render conto del fatto.

Ma lo stesso resultato l'abbiamo ottenuto con soluzioni di zucchero e di mannite. Allorchè tali soluzioni hanno la medesima tensione superficiale, non sono equimolecolari; ciò nonostante poste l'una entro e l'altra fuori della cella, *sono state sempre trovate in equilibrio osmotico.*

11. Secondo Oker-Blom [1], allorchè una membrana di ferrocianuro di rame separa una soluzione di $CuSO_4$ da una di ClNa di concentrazione molecolare molto maggiore, si osserva da principio un passaggio di acqua dalla prima alla seconda soluzione; ma poi la corrente s'inverte e si stabilisce definitivamente una pressione osmotica corrispondente alla concentrazione della soluzione di $CuSO_4$.

L'Oker-Blom spiega questo fatto, osservando che il $CuSO_4$ non può attraversare la membrana, che è invece attraversata dal ClNa, e che quindi il

[1] Zeits. f. phys. Chem. 37, pag. 744, 1901.

ClNa si distribuisce uniformemente dalle due parti della membrana, talchè in ultimo resterà attiva soltanto la pressione osmotica del $CuSO_4$.

Anche noi abbiamo riconosciuto che il fenomeno descritto da Oker-Blom avviene realmente; ma tutto ciò si spiega anche secondo il nostro modo di vedere.

Infatti, da principio la tensione superficiale della soluzione di NaCl essendo maggiore di quella dell'altra soluzione, sarà il ClNa che passerà dall'altra parte della membrana, nello stesso tempo che l'acqua passerà in senso inverso a diluire la soluzione più concentrata; perchè ambedue questi passaggi avranno per effetto di diminuire la differenza fra le tensioni superficiali dalle due parti. Da un certo punto in poi, però, l'acqua non dovrà passare più dal $CuSO_4$ al ClNa, perchè per le cambiate concentrazioni, una sottrazione ulteriore di acqua dalla parte ove si trovava la soluzione di $CuSO_4$ produrrebbe nella tensione superficiale della soluzione mista di NaCl e di $CuSO_4$ che ora vi è, un aumento maggiore della diminuzione, che l'aggiunta della stessa quantità di acqua determinerebbe nella tensione della soluzione residua di NaCl. Giunte le cose a questo punto, dovrebbe quindi mantenersi l'equilibrio. Ma poichè il ClNa può passare attraverso la membrana, la sua presenza non ha più nessun effetto, e si manifesta solamente l'azione del $CuSO_4$. Ora, non potendo questo sale attraversare la membrana, si verificherà ciò che si è detto per gli altri casi analoghi, e sarà l'acqua che entrerà nella soluzione di $CuSO_4$, per diminuirne la tensione superficiale.

Il passaggio dell'acqua dovrebbe durare indefinitamente, perchè è solo con una diluizione infinita che la soluzione acquisterebbe la tensione superficiale dell'acqua; ma s' intende che sarà ostacolato a un certo punto dalla pressione osmotica che si desta.

12. Nella sua Nota sopracitata il Traube riporta le curve delle tensioni superficiali di alcune soluzioni, e da esse apparisce che le soluzioni di zucchero hanno tensioni superficiali maggiori dell'acqua, e crescenti con la concentrazione, che nelle curve del Traube arriva fino al 7 %.

Secondo il Grumnach [1] invece la soluzione di zucchero al 19 % ha la tensione superficiale = 0,069, la soluzione al 30 % ha la tensione = 0,067 (essendo quella dell'acqua = 0,074).

Combinando i risultati di Traube con quelli del Grumnach, dovrebbe esistere una soluzione di zucchero di concentrazione tale, da avere la stessa tensione superficiale dell'acqua.

Tal soluzione, secondo il nostro concetto, non avrebbe dovuto presentare alcuna pressione osmotica rispetto all'acqua pura.

Ma facendo soluzioni di zucchero di concentrazione crescente, abbiamo

[1] Drude's Ann. 3, pag. 660, 1900.

trovato che per tutte la tensione superficiale è minore di quella dell'acqua; ci viene quindi a mancare il modo d'istituire questa nuova prova.

Se anche le soluzioni di zucchero hanno tensione superficiale inferiore a quella dell'acqua, ciò non infirma per nulla quanto abbiamo sopra stabilito. Esse non fanno che costituire una nuova anomalia, analoga a quella delle soluzione di salicina, e che già abbiamo veduto (8, *b*) come si spiega.

13. Tutti i resultati di cui abbiamo reso conto in questa Nota, contradicono adunque in modo inoppugnabile la teoria di v. Hoff, che attribuisce la pressione osmotica agli urti molecolari del soluto — supposto allo stato gasoso entro la soluzione — contro le pareti ad esso impermeabili.

Allorchè la membrana separa due soluzioni non equimolecolari, gli urti dalle due parti non produrrebbero — secondo quella teoria — ugual pressione; e si dovrebbe quindi avere un eccesso di pressione in quella soluzione, in cui la concentrazione molecolare fosse maggiore.

Noi abbiamo invece stabilito sperimentalmente (8, *a*; 10) che tale eccesso di pressione manca purchè le due soluzioni — quantunque non equimolecolari — abbiano la stessa tensione superficiale.

Già da qualche tempo si erano sollevati dei dubbi molto serî sulla validità dei ragionamenti coi quali il van't Hoff aveva stabilito l'identità fra la pressione osmotica e la pressione dei gas; e nel suo recente pregevolissimo trattato di termodinamica, il Weinstein [1] ha mostrato chiaramente quanto poco sicure e rigorose sieno le argomentazioni teoriche, che servono a stabilire quella identità.

Inoltre è da osservare che la pressione osmotica, nel senso in cui s'intende nelle equazioni termodinamiche che conducono alla relazione di van't Hoff, potrebbe avere un'esistenza reale solamente nel caso in cui esistessero membrane veramente semipermeabili. Invece il Naccari [2] — come già notammo nel nostro libro sopra citato — e già il Walden, il Tammann, il Meerburg, e più recentemente il Quincke [3] hanno mostrato che più o meno tutte le membrane così dette semipermeabili si lasciano attraversare da qualunque sostanza; onde la realizzazione di una membrana semipermeabile nel vero concetto di van't Hoff è sempre problematica.

Un validissimo appoggio alla teoria di van't Hoff era tuttavia fornito dal fatto che ammettendo la pressione da lui definita, il Nernst potè stabilire la teoria osmotica della pila, che è una delle più belle e feconde parti della fisico-chimica. Ciò ha infatti valore grandissimo dal punto di

[1] B. Weinstein, *Thermodynamik und Kinetik der Körper*. Braunschweig, 1903 (vol. II).

[2] N. Cim. (4). 8. pag. 259. 1898.

[3] Drude's Ann. 7, pag. 681, 1902.

vista dell'unità di concetto scientifico, che, quando è possibile, deve esser scopo costante degli investigatori dei fenomeni naturali; ma la stessa formola del Nernst era già stata ottenuta dall'Helmholtz mediante concetti puramente termodinamici; e recentemente l'Jaumann [1] ha ritrovato quella medesima relazione partendo dai concetti di Faraday e di Maxwell, ritenendo che solo i vortici elettrici sieno la causa di ogni forza elettromotrice.

14. Altro argomento a sostegno delle nostre deduzioni ci è fornito dalla recentissima critica del Kahlenberg [2] alle teorie di vant't Hoff e di Arrhenius.

Il Kahlenberg, infatti, insiste sulla circostanza che il valore della pressione osmotica dipende dalla natura della membrana adoperata, e che per alcune soluzioni tal pressione diminuisce col crescere della diluizione, tanto da divenire nulla per concentrazione circa $^1/_{20}$ normale.

Il Kahlenberg spiega questo annullarsi della pressione osmotica, ritenendo che al crescere della diluizione si arrivi ad un punto, nel quale l'affinità fra la soluzione e il solvente nuovamente aggiunto sia equilibrata da quella fra la membrana e il solvente.

Secondo noi, invece, poichè la membrana si lascia attraversare dal soluto, diluendo successivamente la soluzione, accadrà che la tensione superficiale si troverà uguale dalle due parti.

15. Concludendo, possiamo affermare:

1) I fenomeni osmotici sono sempre determinati da differenze di tensioni superficiali.

2) La direzione dell'osmosi si stabilisce, in ogni caso, sempre in quel senso che più si addice ad uguagliare le tensioni superficiali dalle due parti del setto.

3) Soluzioni di ugual tensione superficiale, anche se non sono equimolecolari, son sempre in equilibrio osmotico.

4) Per tutto ciò appare assai improbabile che la pressione osmotica sia di natura puramente cinetica.

(1) Phil. Mag. (5), vol. 9, pag. 214, 1905.
(2) Drude's Ann. 3, pag. 578, 1900.

Fisica. — *Acumetro telefonico a solenoide neutro* [1]. Nota di Annibale Stefanini, presentata dal Corrispondente A. Battelli.

Da molto tempo si è ricorso al telefono per misurare l'acuità uditiva, e si conoscono diversi modelli di acumetro, che si servono dei suoni ottenuti con tale strumento, così semplice e comodo. Essi dividonsi in due tipi, a seconda che si fanno passare nel telefono le correnti indotte di un piccolo rocchetto Ruhmkorff a slitta, o che si include il telefono stesso direttamente o in derivazione nel circuito di una pila, la cui corrente viene periodicamente interrotta.

Negli acumetri del primo tipo varie difficoltà si presentano per una precisa misura dell' intensità del suono. Quelle che dipendono dall' incostanza della pila che fornisce la corrente inducente, si potrebbero eliminare introducendo nel circuito un reostato e un milliamperometro, e riportando la intensità della corrente sempre allo stesso valore; o anche più semplicemente ricorrendo, dove si può, alla corrente stradale come ha proposto Gradenigo [2], che ha dato agli acumetri di questo tipo la forma veramente più pratica e più semplice.

Ma per poter dedurre da tali acumetri il valore dell'intensità dei suoni corrispondenti alle diverse distanze fra i circuiti inducente ed indotto, vi è la difficoltà che le intensità delle correnti indotte non sono proporzionali a quelle distanze. Occorrerebbe quindi per ogni acumetro una graduazione preliminare, che però, per le ragioni che indicherò in seguito, non si può eseguire.

Fra gli acumetri del secondo tipo, quello di Moure e Bordier [3], nel quale il telefono è incluso direttamente nel circuito della pila, potrebbe dare resultati esatti; ma esso presenta l'inconveniente, che coi milliamperometri ordinarî, che non hanno divisioni molto ampie, posson commettersi errori assai notevoli nelle valutazioni dell'intensità del suono, che resultano proporzionali a quelli della corrente. L'acumetro del Grandis [4] invece, col quale si mandano nel telefono correnti derivate di quelle della pila, presenta l'inconveniente della poca sicurezza dei contatti scorrevoli, e dell'incertezza relativa al modo col quale si ripartiscono le correnti rapidamente alternanti,

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di fisica della R. Università di Pisa, diretto dal prof. A. Battelli.

(2) Arch. ital. di otologia ecc., XI, pag. 217, 1901.

(3) H. Bordier, Précis de Phys. biologique, Paris, Doin, 1899.

(4) Giorn. d. R. Acc. di Medicina, Torino, vol. 64, pag. 801, 1901.

o rapidamente interrotte, fra circuiti derivati che hanno diversa autoinduzione.

Queste difficoltà non si presenterebbero, ricorrendo alle correnti che un solenoide neutro induce in un circuito con esso concatenato, e delle quali mi son servito in un mio precedente studio sulla misura dell'intensità del suono e del potere uditivo [1]; e mi è sembrato quindi opportuno costruire un acumetro che utilizzi tali correnti, le variazioni delle cui intensità si possono rigorosamente calcolare.

La forma da me adottata è essenzialmente la stessa che mi servì in quelle mie citate ricerche; soltanto, per render comoda la misura dell'acuità, ho dato una diversa disposizione al circuito indotto.

Costruzione dell'acumetro.

Circuito inducente. — Il solenoide neutro è formato da due strati di filo di rame isolato, avvolto sopra un anello di legno a sezione circolare. In questo circuito si fa passare la corrente di una piccola batteria di pile (o meglio di piccoli accumulatori) che viene periodicamente interrotta o da un diapason elettromagnetico, o più semplicemente da una molla metallica mantenuta in vibrazione da una piccola elettrocalamita V (fig. 1) e con quest'ultima disposizione, variando la lunghezza della parte vibrante della molla, è facile cambiare l'altezza della nota che si ha al telefono.

Moltiplicatore. — Nel solenoide neutro si può mandare direttamente la corrente della pila P, la cui intensità si regola con un reostato RR′ e si misura col milliamperometro BB′, ovvero si posson far passare correnti derivate (che sieno frazioni note di quella principale) mediante una serie di resistenze r_1, r_2, r_3, su ciascuna delle quali si può porre in derivazione il solenoide, manovrando opportunamente le leve del *moltiplicatore* CD .... MN. Come si vede dal disegno, la leva α, che può stabilire o interrompere il contatto CD, serve a chiudere e ad aprire il circuito della pila. Se, stabilito il contatto fra C e D, si apre quello fra M e N, tutta la corrente fornita dalla pila passa pel solenoide neutro. Se invece si chiude il contatto MN e si apre una delle leve β, γ o δ, il solenoide inducente si troverà posto in derivazione sul circuito della pila e la resistenza del shunt sarà quella offerta da una delle spirali r_1, r_2, r_3. Queste resistenze sono calcolate in modo, che le intensità delle correnti, che passeranno successivamente nel solenoide, sieno rispettivamente $^1/_4$ I, $^2/_4$ I, $^3/_4$ I, se I è la corrente che fornisce la pila allorchè è interrotto il contatto fra M ed N. Per ciò che segue è utile prendere come unità di misura la corrente $^1/_4$ I che si ha colla derivazione r_1, e indicarla con i. Si vede allora che spostando dal relativo contatto una sola delle leve

[1] Arch. ital. di otolog. ecc., vol. 16, fasc. 4 e 5, 1905.

β, γ, δ, ε, si potranno far passare nel solenoide le correnti

$$i\,,\,2i\,,\,3i\,,\,4i$$

come è indicato al di sotto dei contatti F, H, L, N. È per questo che ho dato il nome di moltiplicatore alla serie delle leve β, γ, δ, ε.

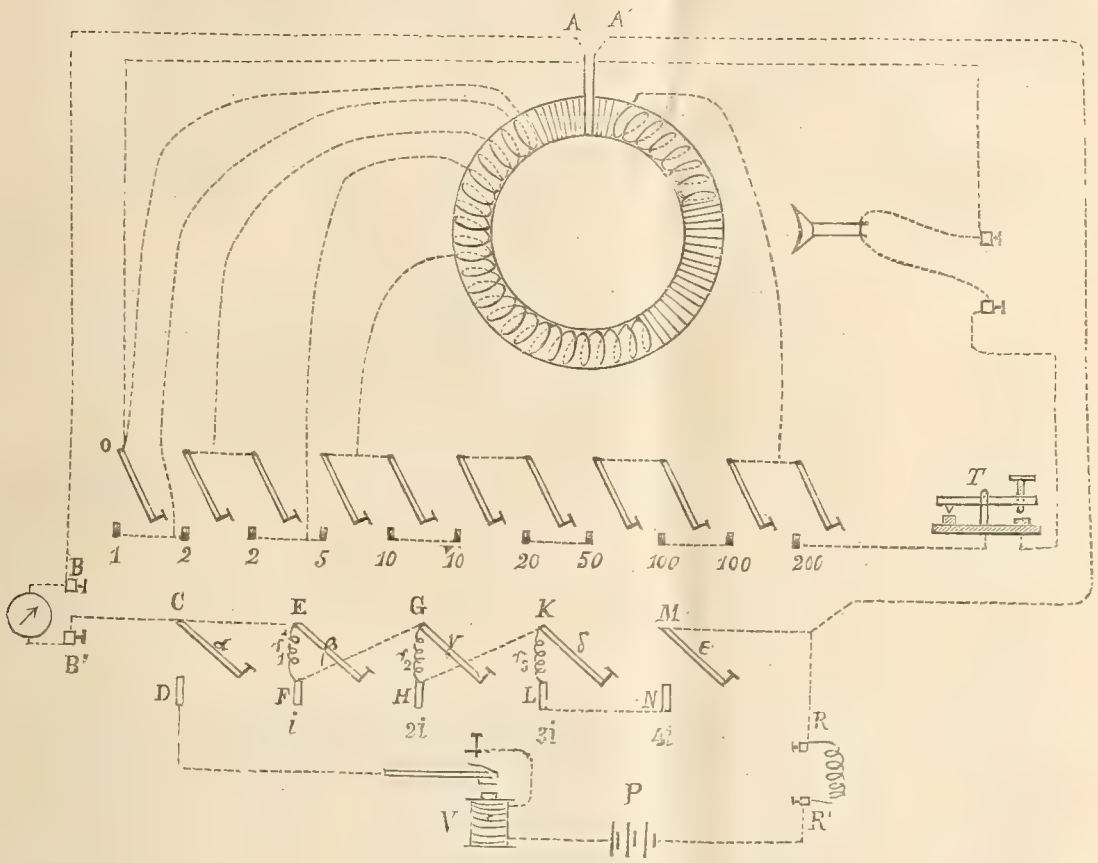


Fig. 1.

Circuito indotto. — Sopra il solenoide neutro si avvolge il circuito indotto, formandovi successivamente, con filo isolato, una spirale di 1 spira, due di 2 spire ciascuna, una di 5 spire, due di 10, una di 20, una di 50, due di 100 e una di 200 spire, tutte avvolte nello stesso senso. La fine di una spirale si unisce al principio della successiva, e nei punti di unione si attaccano dei reofori, al modo che si fa negli avvolgimenti degli anelli Pacinotti. Tali reofori vanno poi, come mostra il disegno, ai contatti 0, 1, 2, ... 200 del collettore o *inseritore*, e mediante il manipolatore T il circuito si può chiudere attraverso il telefono.

Avendo scelto i numeri delle spire delle singole spirali come quelli dei pesi di una pesiera, con piccol numero di spirali si possono includere nel circuito del telefono da 1 a 500 spire indotte; e facendo variare l'intensità della

corrente inducente, che passa nel solenoide neutro, da i a $4i$, si ottiene di poter far variare l'intensità della corrente indotta da 1 a 2000, con 11 spirali solamente.

Per inserire nel circuito telefonico un numero qualunque di spire indotte, basta spostare dai loro contatti le leve corrispondenti ai numeri segnati di fronte a ciascuno; avvertendo che se sono tolti più contatti insieme, il numero di spire introdotte è la somma di quelle corrispondenti a ciascuna leva dell'inseritore.

Reostato. — Per poter far variare l'intensità della corrente inducente ho pensato di adottare la disposizione seguente, che è di una semplicità e di una sicurezza di funzionamento superiore ai modelli di reostato da me conosciuti.

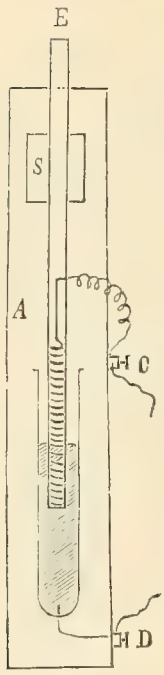


Fig. 2.

Essa consiste nell'immergere più o meno nel mercurio, contenuto nel tubo di vetro fissato sulla tavoletta A (fig. 2), una spirale di filo di platino nudo molto sottile, della resistenza di circa 15 ohm, avvolta sopra un cilindro E di vetro, che scorre attraverso un tappo di sughero S. È chiaro che immergendo più o meno il cilindro di vetro nel mercurio, si viene a introdurre in circuito una lunghezza variabile del filo di platino, e la resistenza inclusa nel circuito si può quindi far variare gradatamente, mantenendo sempre eccellenti i contatti.

Vibratore. — Invece di un diapason elettromagnetico, si può usare una molla elastica fatta vibrare da una piccola elettrocalamita. Questa molla, variandone la lunghezza oscillante, può anche dare interruzioni di periodi diversi, e può servire a ricercare come l'udito funziona per le diverse note.

Per poterne far variare comodamente il periodo di oscillazione, la molla AB (fig. 3) è fissata ad un estremo sulla colonnetta C, e per mezzo di due dadi metallici SS scorrevoli sulla guida HH, può essere stretta con la vite R sopra un punto qualunque della guida stessa, sulla quale si può segnare una graduazione corrispondente alle relative note.

Ogni volta che occorre cambiare il periodo di oscillazione, bisogna recarsi nella stanza dove trovasi il vibratore, che deve esser diversa da quella dov'è il telefono, e questo può riuscire scomodo; ma si può ovviare a ciò, provvedendo l'acumetro di tre o più vibratori, ciascuno accordato per una delle note che si ritengono più opportune. Un commutatore posto sul tavolo dell'acumetro, può inserire a volontà uno qualunque dei vibratori nel circuito inducente.

Modo di servirsi dell'acumetro.

Aggiustamento. — Le leve del moltiplicatore si dispongono in modo da far passare la corrente *i*, e la spirale del reostato s'immerge nel tubo fino a che il mercurio arrivi circa alla metà della sua lunghezza. Ciò fatto si mettono in circuito tanti elementi di pila, o piccoli accumulatori, perchè la corrente che percorre il solenoide neutro raggiunga l'intensità di circa

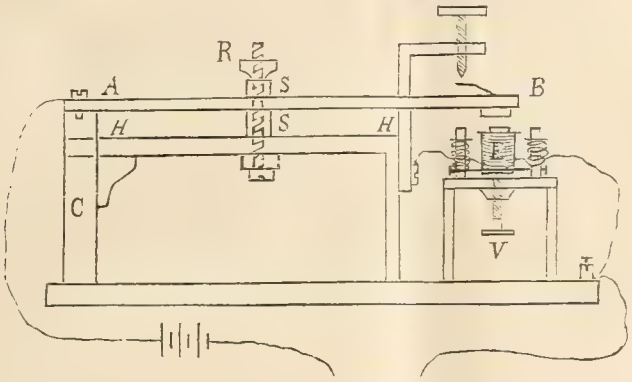


Fig 3.

20 milliampères, e si procede a riconoscere se allora con una sola spira indotta nel circuito del telefono si ha il minimo suono percettibile, cioè se si è raggiunta *la soglia dell'eccitazione*. Conviene, per ciò, includere coll'inseritore un certo numero di spire indotte, ad e es. 5, togliendo dai loro contatti le leve 1, 2, 2. Se la corrente è troppo debole da non percepire alcun suono allorchè si abbassa il tasto T, si immerge di più la spirale di platino del reostato nel mercurio; se è troppo forte si aumenta invece col reostato la resistenza. Ottenuto di sentire ben distinto il suono — ma non troppo forte — si prova se togliendo successivamente prima 2 spire, poi altre 2 spire indotte, il suono, che va sempre indebolendo, riesce *appena percettibile* quando resta in circuito una sola spira. Se con una sola spira non si sente nulla, si aumenta l'intensità della corrente immergendo un po' più la spirale del reostato nel mercurio; se si sente troppo forte, si diminuisce invece l'intensità della corrente manovrando in senso opposto il reostato; ma bisogna però, per abituare l'orecchio a questi suoni deboli, ricominciare sempre da 5 spire e andar poi diminuendo fino ad 1 sola spira.

Conviene tuttavia che resti sempre fuori del mercurio un po' della spirale del reostato, per aver modo di supplire alla eventuale incostanza della pila. Si può, a tale scopo, regolare anche il telefono, con la vite che avvicina o allontana il nucleo dalla lamina vibrante.

Ottenuto lo scopo, si legge l'indicazione del milliamperometro e si nota, perchè *ogni volta che si usa l'acumetro bisogna accertarsi che l'intensità della corrente inducente ha sempre lo stesso valore.* In questo modo si è sicuri che l'intensità del suono reso dal telefono è sempre la stessa, e che quindi quella corrispondente a una sola spira dà sempre la soglia dell'eccitazione per l'orecchio che ha servito durante l'aggiustamento. E se tale orecchio è normale, ogni altro orecchio normale, che abbia la stessa acuità uditiva, comincia a percepire il suono per 1 sola spira indotta.

Questo aggiustamento è un po' laborioso; ma si richiede per tutti gli acumetri, e, del resto, fatto una volta, vale per sempre.

Uso. — Se per un orecchio ammalato la sensazione distinta del suono comincia soltanto quando coll'inseritore si sono introdotte ad es. 15 spire, vorrà dire che tale orecchio avrà un'acuità $^1/_{15}$ della normale. Se comincierà soltanto per 500 spire, l'acuità sarà $^1/_{500}$ della normale, ecc.

Anche per gli orecchi ammalati, anzichè aumentare gradatamente il numero delle spire utilizzate, fino a raggiungere l'eccitazione dei centri nervosi, conviene oltrepassare tale numero, per abituare l'orecchio al suono reso dal telefono, e poi tornare indietro.

Se la sordità è un po' grave, e non bastano 500 spire ad ottenere l'eccitazione, si ricorre al moltiplicatore. Facendo cioè passare nell'inducente la corrente $2i$, i numeri dell'inseritore son tutti moltiplicati per 2; ed includendo allora ad es. 350 spire, si ha col telefono un suono che ha l'intensità di quello, che con la corrente i si avrebbe da 700 spire indotte. Usando successivamente i moltiplicatori $3i$ e $4i$ si potrà variare l'intensità del suono da 1 a 2000, e giudicare di acuità dalla normale a $^1/_{2000}$ normale.

Per sordità più gravi bisognerebbe avvolgere ancora nuove spirali sull'anello; ma ritengo che il limite di $^1/_{2000}$ dell'acuità normale (che nella scala di Ostmann corrisponde a $^1/_{4000000}$) possa servire nella pratica comune.

Vantaggi di questo acumetro.

Come osserva giustamente il Kümmel [1], per ottenere indicazioni esatte sull'intensità del suono che si ha dagli acumetri telefonici a induttore cilindrico, si deve misurare non già la corrente inducente, ma quella indotta che passa pel telefono. Ora la misura delle correnti indotte corrispondenti alla soglia della percezione, per la loro intensità estremamente piccola, è praticamente impossibile; e anche quella delle correnti che corrispondono a suoni discretamente intensi richiede l'uso di elettrodinamometri costosi e di manipolazione difficile.

[1] *Ueber Versuche zur Messung der Hörschärfe mittelst des Telephons*; Verh. d. Deuts. otolog. Gesellsch. 1902.

Questo inconveniente è del tutto evitato nel modello di acumetro da me costruito, nel quale basta misurare con un comune milliamperometro la corrente inducente.

Un inconveniente, invece, comune a tutti gli acumetri che funzionano con le correnti interrotte da vibratori, o da molle striscianti su ruote dentate — e quindi anche al mio — è quello che al telefono non si hanno suoni puri, ma suoni mescolati di molti armonici. Si potrebbe però ovviarvi, usando come corrente inducente quella ottenuta con un piccolo alternatore — come suggerisce il Kümmel — o con una sirena elettrica del Wien (1). Con tali mezzi, e compensando con opportune capacità l'autoinduzione del circuito secondario, si possono avere al telefono suoni purissimi; ma il costo dell'apparecchio viene ad aumentare.

Il vantaggio principale che questo mio modello di acumetro presenta sugli altri, consiste nella sicurezza con la quale si può indicare il rapporto fra le intensità dei suoni resi dalla lamina vibrante del telefono.

Come hanno dimostrato il Wien (2) e il Shaw (3), e come già ho accennato nel mio studio sopra citato (4), l'ampiezza di oscillazione della lamina telefonica, entro i limiti in cui si adopra questo acumetro, è proporzionale all'intensità della corrente che passa nell'elettrocalamita del telefono.

Ora, avendo usato come circuito inducente un solenoide neutro senza ferro, viene eliminata la difficoltà che resulta dall'azione smagnetizzante delle estremità nei rocchetti cilindrici usati negli altri acumetri; e si ottiene così che l'intensità della corrente indotta nel circuito concatenato col solenoide neutro sia rigorosamente proporzionale al numero delle spire utilizzate. Ma l'intensità del suono reso dal telefono, come ho dimostrato nel mio precedente studio (loc. cit.) è proporzionale all'ampiezza dell'oscillazione che compie la lastra telefonica; dunque tale intensità sarà sempre proporzionale al numero delle spire che l'inseritore introduce nel circuito del telefono.

Cogl'induttori cilindrici, invece, non è possibile avere indicazioni sicure sull'intensità del suono. Infatti, misurando le correnti indotte con un elettrodinamometro Bellati, ho potuto costatare che la loro intensità non varia proporzionalmente alla distanza fra induttore e indotto.

E nemmeno è possibile graduare tali acumetri, perchè ho riconosciuto che non si può assegnare a qual numero di spire indotte del mio acumetro corrispondano le diverse distanze fra inducente e indotto di un rocchetto a slitta. Disponendo i due circuiti inducenti in uno stesso circuito col vibratore e i due indotti in opposizione col telefono, ho difatti osservato che per un certo

(1) Drude's Ann. 4, pag. 425, 1901.
(2) Pflüger's Arch. f. die ges. Physiol., vol. 97, pag. 1, 1903.
(3) Phil. Mag. (5), vol. 50, pag. 537, 1900.
(4) Arch. ital. d'otolog. vol. 16, fasc. 4 e 5, 1905.

numero di spire si può anche ottenere il silenzio; ma questo non si ha più se cambia l'intensità della corrente, o cambia il numero delle spire. Tutto ciò dipende dall'azione smagnetizzante delle estremità, allorchè nell'indotto cilindrico non vi è ferro; e, se vi è il ferro, anche dall'isteresi e dalla mancanza di proporzionalità fra la magnetizzazione del ferro e la forza magnetizzante.

Col modello da me costruito invece, per ottenere risultati identici da due esemplari dell'acumetro, basta che il solenoide primario sia in ambedue lo stesso, tanto per dimensioni che per numero di spire per unità di lunghezza, e che i telefoni adoperati sieno parimente identici. Allora, per una stessa intensità della corrente inducente si può esser sicuri di avere la stessa intensità del suono da uno stesso numero di spire indotte.

La difficoltà di avere resultati confrontabili risiede quindi unicamente nel telefono. Ma non è difficile ovviarvi se si adoprano telefoni di una medesima fabbrica e se il costruttore dell'acumetro li regola tutti in modo che pel suo orecchio dieno tutti il suono corrispondente alla soglia dell' eccitazione per 1 sola spira indotta e per la medesima intensità della corrente inducente.

Questo si rende necessario quando si vogliano fare misure assolute o si vogliano confrontare i resultati ottenuti da sperimentatori diversi. Se invece l'acumetro si adopera per riferire l'acuità dell'ammalato a quella del medico — ritenuta normale — come si fa adesso in tutte le cliniche — l'aggiustamento del telefono eseguito come ho indicato sopra è sufficiente.

Quando si voglia far servire l'acumetro a misure assolute è da avvertire però che la soglia della percezione ha valori diversi alle diverse età; e che quindi converrebbe determinarla per individui di udito normale e di età diverse, e riferirsi per ciascuna età a quella così determinata.

Il dott. I. Tommasi di Lucca, che adopera da qualche tempo questo mio acumetro, ha in corso delle ricerche in proposito.

Questo mio acumetro si presta ancora ottimamente alle ricerche sulla validità del principio di Weber per le sensazioni sonore, perchè con esso è possibile misurare esattamente di quanto occorre far crescere l'intensità dell'eccitazione, perchè si abbia un aumento percettibile nella sensazione. Ho già iniziato delle esperienze in proposito, sopra individui con udito normale e anormale.

È utile frattanto tener presente quel principio di Weber, quando si adopra l'acumetro; perchè altrimenti si potrebbe dubitare che i resultati che esso fornisce non fossero esatti. Ad es., se si comincia ad ascoltare il suono che si ha con la corrente i e con 200 spire indotte, e tenendo sempre chiuso il tasto T stringendone la vite che serve da impugnatura, si fa passare successivamente la corrente ai valori $2i$, $3i$ e $4i$, si avverte che l'intensità del suono dapprima raddoppia, ma poi gli aumenti successivi sono appena percettibili. Invece, se si ritorna sempre al valore iniziale della corrente, si rico-

nosce che l'intensità del suono passando dalla corrente i alla $2i$ è raddoppiata, diventa tripla passando da i a $3i$, e quadrupla da i a $4i$. Tutto ciò è ben chiaro se si rammenta il principio di Weber, pel quale, onde ottenere un aumento percettibile della sensazione, occorre che l'aumento dell'eccitazione sia sempre la stessa frazione dell'eccitazione iniziale.

Fisica. — *Su di un apparecchio per la misura assoluta del coefficiente di attrito interno dei gas* [1]. Nota di Silvio Chella presentata dal Corrispondente A. Battelli.

Il metodo di Coulomb per la misura assoluta del coefficiente di attrito interno dei fluidi, benchè si raccomandi per la semplicità e per l'accordo delle osservazioni, urta però, come l'ebbe a riconoscere lo stesso Meyer, contro gravi difficoltà di calcolo quando si voglia tener conto con sufficiente precisione dell'influenza degli orli del disco oscillante.

Accingendomi alla determinazione del coefficiente di attrito interno dei gas a bassissime temperature, ho ritenuto opportuno studiare una disposizione sperimentale colla quale si ovviasse all'inconveniente accennato. Potei riuscir nell'intento usando per apparato oscillante non più il disco ma una campana cilindrica, giacchè con questa forma, variando convenientemente la densità, si possono conservare i diametri, il peso e il momento di inerzia pur avendo un'altezza diversa.

È agevole concepire come confrontando gli smorzamenti ottenuti con due tali apparati fatti oscillare nel vano compreso fra due campane fisse, vicinissime e coassiali alle superfici di quelle mobili, si possano eliminare gli errori prevenienti dal bordo.

Non potendo però applicare a tale sistema le formule del Meyer valevoli solo nel caso dello spazio indefinito, ho trattato la teoria di un cilindro oscillante nelle condizione su esposte. Le formole da me trovate, a differenza di quelle del Meyer, valgono per qualsiasi dimensione dei raggi.

Quando la campana cilindrica oscilla, mette in movomento il fluido compreso fra le campane immobili, e, data la ristrettezza dello spazio preso in considerazione, potremo ammettere che, lungi dai bordi, le superfici di ugual velocità angolare siano piane orizzontali tra i fondi piani delle campane, e cilindriche coassiali nello spazio limitato della parte cilindrica delle campane stesse.

In vicinanza degli orli sia superiori che inferiori, vi è una zona in cui la distribuzione della velocità angolare non è certamente, nè a strati cilin-

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di fisica nella R. Università di Pisa.

drici nè a strati piani. Sarebbe difficile calcolare esattamente i termini di correzione relativi a tale zona; possiamo però fare a meno di ricercarli giacchè nel metodo differenziale da me proposto (vedi pag. 23) essi non vengono a figurare.

Può sembrare per la stessa ragione superfluo tener conto dell'attrito che si esercita sulle basi piane; tuttavia, trattandosi di un termine più importante, ho creduto opportuno calcolarlo affinchè nell'applicazione del metodo si possano evitare gli errori provenienti da piccolissime differenze dei raggi e dei momenti di inerzia inevitabili in pratica.

La velocità angolare ψ deve, come sappiamo [1], soddisfare all'equazione.

$$\varrho \frac{\partial \psi}{\partial t} = \Delta_2 \psi = \eta \left\{ \frac{\partial^2 \psi}{\partial h^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{3}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right\} \tag{1}$$

dove ϱ è la densità del fluido, η il suo coefficiente di viscosità, h la variabile secondo l'asse di oscillazione ed r la distanza da questo. La ψ si deve annullare nelle pareti delle campane fisse e deve soddisfare all'equazione

$$\psi = \frac{d\varphi}{dt}$$

sul cilindro mobile φ essendo l'angolo del quale esso è spostato al tempo $\pm$

Nel nostro caso conviene porre

$$\varphi = -\sum \frac{C}{m^2} e^{-m^2 t}$$

dove C sono costanti ed m una quantità complessa da cui dipende il decremento logaritmico e il periodo dell'oscillazione.

Per quanto si è detto, è lecito spezzare la ricerca della ψ in due parti: l'una riguardante l'attrito prodotto nella parte cilindrica, l'altra relativa a quello esercitato fra le basi piane. Per questa parte, riguardando il fondo della campana oscillante come un disco mobile fra due piani fissi, ψ diventa funzione della sola h e di t di modo che avremo:

$$\varrho \frac{\partial \psi}{\partial t} = \eta \frac{\partial^2 \psi}{\partial h^2} \tag{2}$$

A tale equazione si può nel nostro caso soddisfare con una sommatoria di integrali particolari della forma

$$\psi = \Omega(h)\, e^{-m^2 t}$$

con $\Omega(h)$ che si annulla sui dischi fissi e si riduce alla costante C sulle faccie del disco mobile. Son così anche soddisfatte le condizioni al contorno perchè nel disco ψ si riduce a $\sum C e^{-m^2 t} = \frac{d\varphi}{dt}$. Si vede immediatamente

[1] Meyer, Wied. Ann. vol. 31, pag. 642; 1887.

che per Ω si ha l'equazione

$$\Omega''(h) + q^2\Omega(h) = 0 \qquad \text{con } q^2 = \frac{\varrho}{\eta} m^2$$

di cui l'integrale generale è

$$\Omega(h) = \mathrm{A} \sin(qh + \alpha)$$

Se dunque indichiamo con $-\bar{c}_1$ la distanza del disco mobile dal disco fisso sottostante e $\bar{c}_2$ quella dal sovrastante; con ψ_1 la ψ relativa al fluido sottostante e ψ_2 quella relativa al fluido sovrastante e con Ω_1 e Ω_2 le corrispondenti $\Omega(h)$ si ha

$$(3) \qquad \begin{gathered} \Omega_1(h) = \mathrm{C}\frac{\sin q(c_1 + h)}{\sin q\bar{c}_1} \qquad \Omega_2(h) = \mathrm{C}\frac{\sin q(\bar{c}_2 - h)}{\sin q\bar{c}_2} \\ \left(\frac{\partial\psi_1}{\partial h}\right)_{h=0} = \mathrm{C}q \operatorname{cotg} q\bar{c}_1\, e^{-m^2 t} \qquad \left(\frac{\partial\psi_2}{\partial h}\right)_{h=0} = \mathrm{C}q \operatorname{cotg} q\bar{c}_2\, e^{-m^2 t} \end{gathered}$$

ove potremo sviluppare cotg $q\,c$ secondo lo sviluppo facilmente deducibile

$$(4) \qquad \operatorname{cotg} y = \frac{1}{y}\left(1 - \frac{(2y)^2}{12} - \frac{(2y)^4}{\underline{|6}} - \frac{(2y)^6}{6\,\underline{|7}} - \dots\right)$$

In quanto alla ψ nello spazio limitato fra le pareti cilindriche, potendosi ritenere indipendente da h, dovà soddisfare l'equazione

$$(5) \qquad \varrho\frac{\partial\psi}{\partial t} = \eta\left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \frac{3}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}\right\}$$

che al solito potrà integrarsi con una sommatoria della forma

$$\psi = \Sigma \mathrm{C}\,\mathrm{P}(r)\, e^{-m^2 t}$$

dove $\mathrm{P}(r)$ soddisfa all'equazione

$$(6) \qquad \mathrm{P}''(r) + \frac{3}{r}\mathrm{P}'(r) + q^2\mathrm{P}(r) = 0$$

e si deve ridurre a zero sulle pareti immobili e ad uno sul cilindro oscillante.

L'equazione si integra colle funzioni cilindriche di Bessel che si possono porre sotto forma di integrali definiti; però è tale la difficoltà che si presenta nel calcolo che ho preferito integrarla per altra via [1].

La $\mathrm{P}(r)$ è una funzione regolare nell'intorno del punto R ove R è il raggio del cilindro mobile; potrà perciò svilupparsi in serie di potenze intere e positive di $r - \mathrm{R}$:

$$(7) \qquad \mathrm{P}(r) = a_0 + a_1(r - \mathrm{R}) + \sum_2^\infty a_n(r - \mathrm{R})^n$$

dovendo essere $\mathrm{P}(\mathrm{R}) = 1$ si avrà $a_0 = 1$

[1] Essendo necessario introdurre nel calcolo anche la funzione di Bessel di seconda specie, la quale presenta una singolarità nel punto $r = 0$; gli sviluppi già noti relativi a tal punto non convengono al nostro caso.

Osserviamo poi che quel che a noi importa di calcolare è a_1 perchè per le applicazioni che ne dobbiamo fare basta poter conoscere $\frac{\partial \psi}{\partial r}$ nel punto R.

Dalla (7) si deduce

$$P'(r) = a_1 + \sum_2^\infty n a_n (r - R)^{n-1}$$

$$P''(r) = \sum_2^\infty n(n-1)\, a_n (r - R)^{n-2}\,;$$

di più osserviamo che si ha

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{R} - \frac{1}{R^2}(r - R) + \frac{1}{R^3}(r - R)^2 -$$
$$- \frac{1}{R^4}(r - R)^3 - \frac{1}{R^5}(r - R)^4 - \frac{1}{R^6}(r - R)^5 + \cdots$$

sviluppo che è convergente per $|r - R| < R$

Di qui si ha:

$$P'(r) = \frac{a_1}{R} + \left(\frac{2a_2}{R} - \frac{a_1}{R^2}\right)(r - R) + \left(\frac{3a_3}{R} - \frac{2a_2}{R^2} + \frac{a_1}{R^3}\right)(r - R)^2 +$$
$$+ \left(\frac{4a_4}{R} - \frac{3a_3}{R^2} + \frac{2a_2}{R^3} - \frac{a_1}{R^4}\right)(r - R)^3 +$$
$$+ \left(\frac{5a_5}{R} - \frac{4a_4}{R^2} + \frac{3a_3}{R^3} - \frac{2a_2}{R^4} + \frac{a_1}{R^5}\right)(r - R)^4 + \cdots$$

Sostituendo in (6) ed uguagliando a zero i coefficienti di una stessa potenza otteniamo:

$$2a_2 + \frac{3a_1}{R^2} + q^2 = 0$$

$$3 \,.\, 2a_3 + 3\left(\frac{2a_2}{R} - \frac{a_1}{R^2}\right) + q^2 a_1 = 0$$

. . . . . .

da cui si ricavano successivamente per $a_2\, a_3\, a_4\, a_5 \ldots\ldots$ i valori

$$a_2 = -\frac{1}{2}\left(\frac{3a_1}{R} + q^2\right) \qquad a_3 = \left(\frac{2}{R^2} - \frac{q^2}{6}\right) + \frac{2}{2R}q^2$$

$$a_4 = -\left(\frac{5}{2R^3} - \frac{q^2}{4R}\right)a_1 - \frac{5}{8}\frac{q^2}{R^2} + \frac{1}{24}q^4$$

$$a_5 = \left(\frac{3}{R^4} - \frac{13}{40}\frac{q^2}{R^2} + \frac{a^4}{120}\right)a_1 + \frac{3}{4}\frac{q^2}{R^3} - \frac{1}{20}\frac{q^4}{R}\,.$$

Introdotti questi in (7) e indicato con $R + c$ il valore di r sulle superfici cilindriche delle campane fisse, dovendosi avere

$$P(R + c) = 0$$

sarà anche

$$a_1\left[c-\frac{3}{2}\frac{c^2}{R}+\left(\frac{2}{R^2}-\frac{q^2}{6}\right)c^3-\left(\frac{5}{2R^3}-\frac{q^2}{4R}\right)c^4+\left(\frac{3}{R^4}-\frac{13}{40}\frac{q^2}{R^2}+\frac{q^4}{120}\right)c^5+\cdots\right]+$$
$$+1-\frac{q^2}{2}c^2+\frac{1}{2R}q^2c^3+\left(-\frac{5}{8}\frac{q^2}{R^2}+\frac{1}{24}q^4\right)c^4+\left(\frac{3}{4}\frac{q^2}{R^3}-\frac{1}{20}\frac{q^4}{R}\right)c^5+\cdots=0$$

da cui

$$a_1=\frac{1}{c}\,\frac{1-\frac{q^2}{2}c^2+\frac{1}{2R}q^2c^3+\left(-\frac{5}{8}\frac{q^2}{R^2}+\frac{1}{24}q^4\right)c^4+\left(\frac{3}{4}\frac{q^2}{R^3}-\frac{1}{20}\frac{q^4}{R}\right)c^5+\cdots}{1-\frac{3}{2}\frac{c}{R}+\left(\frac{2}{R^2}-\frac{q^2}{6}\right)c^2-\left(\frac{5}{2R^3}-\frac{q^2}{4R}\right)c^3+\left(\frac{3}{R^3}-\frac{13}{40}\frac{q^2}{R^2}+\frac{q^4}{120}\right)c^4+\cdots}$$

Calcolando il coefficiente di $\frac{1}{c}$ con la nota regola del quoziente di due serie si ha

$$a_1=-\frac{1}{c}\left[1+\frac{3}{2R}c+\left(\frac{1}{4R^2}-\frac{q^2}{3}\right)c^2-\frac{1}{8R^3}c^3+\left(\frac{1}{16R^4}+\frac{1}{30}\frac{q^2}{R^2}-\frac{1}{4^5}q^4\right)c^4+\cdots\right]$$

Chiamando c_2 il valore di c per la campana fissa esterna e $-c_1$ per la campana fissa interna, si ha colle solite notazioni

$$\left(\frac{\partial\psi_2}{\partial r}\right)_{r=R}=-\frac{C}{c_2}\left[1+\frac{3}{2R_2}c_2+\left(\frac{1}{4R_2^2}-\frac{q^2}{3}\right)\times\right.$$
$$\left.\times\, c_2^2-\frac{1}{8R_2^3}c_2^3+\left(\frac{1}{16R_2^4}+\frac{q^2}{30R_2^2}-\frac{q^4}{10}\right)c_2^4+\cdots\right]e^{-m^2t} \tag{9}$$

e l'analoga per $\left(\frac{\partial\psi_1}{\partial r}\right)_{r=R}$. La φ è definita dall'equazione (Meyer)

$$M\frac{d^2\varphi}{dt^2}=-\tau\varphi+2\pi\eta\left[R_2^3\int_0^{d_2}\left(\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)_{r=R}dh-R_1^3\int_0^{d_1}\left(\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)_{r=R}dh\right]+$$
$$+2\pi\eta\left[\int_0^{R_2}\left(\frac{\partial\psi_2}{\partial h}\right)_{h=0}r^3dr-\int_0^{R_1}\left(\frac{\partial\psi_1}{\partial h}\right)_{h=0}r^3dr\right]$$

dove d_1 e d_2 sono le altezze delle pareti cilindriche (l'interna a l'esterna) della campana mobile, M il momento d'inerzia e τ la torsione del sistema.

Per mezzo delle (3) (4) (9) e (10) si ha tenendo conto dei termini di terzo grado in c_1 e c_2

$$Mm^2+\frac{\tau}{m^2}+2\pi\eta\left\{-R_2^3d_2\left[\frac{1}{c_2}+\frac{3}{2R_2}+\left(\frac{1}{4R_2^2}-\frac{q^2}{3}\right)\times\right.\right.$$
$$\left.\times\, c_2-\frac{1}{8R_2^3}c_2^2+\left(\frac{1}{16R_2^4}+\frac{q^2}{30R_2^2}-\frac{q^4}{45}\right)c_2^3+\cdots\right]+$$
$$+R_1d_1\left[-\frac{1}{c_1}+\frac{3}{2R_1}-\left(\frac{1}{4R_1^2}-\frac{q^2}{3}\right)o_1-\frac{1}{8R_1^3}c_1^2-\right.$$
$$\left.\left.-\left(\frac{1}{16R_1^4}+\frac{q^2}{30R_1^2}-\frac{q^2}{45}\right)c_1^3+\cdots\right]\right\}-$$
$$-2\pi\eta\left\{\frac{R_2^4}{4}\left[\frac{1}{\bar{c}_2}-\frac{q^2\bar{c}_2}{3}-\frac{q^4\bar{c}_2}{45}-\cdots\right]+\frac{R_1^4}{4}\left[\frac{1}{\bar{c}_1}-\frac{q^2\bar{c}_1}{3}-\frac{q^4\bar{c}_1^3}{45}-\cdots\right]\right\}$$

rammentando le relazioni:

$$m^2 = \frac{\varepsilon + i\pi}{T} \quad q^2 = \frac{\varrho}{\eta}\,\frac{\varepsilon + i\pi}{T} \quad q^4 = \frac{\varrho^2}{\eta^2}\,\frac{\varepsilon - \pi^2 + i2\varepsilon\pi}{T^2}$$

si ha

$$\begin{aligned}
&M\frac{\varepsilon + i\pi}{T} + \tau T\frac{\varepsilon - i\pi}{\varepsilon^2 + \pi^2} + \\
&\qquad + 2\pi\eta\left\{-\frac{R_2^3 d_2}{c_2} - \frac{R_1^3 d_1}{c_1} - \frac{R_2^4}{4\bar{c}_2} - \frac{R_1^4}{4\bar{c}_1} - \frac{3}{2}R_2^2 d_2 + \frac{3}{2}R_1^2 d_1\right\} + \\
&+ 2\pi\eta\left\{-\frac{R_2 d_2 c_2}{4} - \frac{R_1 d_1 c_1}{4} + \frac{d_2 c_2^2 - d_1 c_1}{8}\right\} + 2\pi\eta\left\{-\frac{d_2 c_2^2}{16R_2} - \frac{d_1 c_1^3}{16R_1}\right\} + \\
&\qquad + 2\pi\varrho\,\frac{\varepsilon + i\pi}{T}\left\{\frac{R_2^3 d_2 c_2 + R_1^3 d_1 c_1}{3} + \frac{R_2^4\bar{c}_2 + R_1^4\bar{c}_1}{12}\right\} + \\
&\qquad + 2\pi\eta\left\{\frac{\varrho}{\eta}\cdot\frac{\varepsilon + i\pi}{T}\cdot\frac{-R_2 d_2 - R_1 d_1}{30} + \frac{\varrho_2}{\eta_2}\,\frac{\varepsilon^2 - \pi^2 + 2i\varepsilon\pi}{45}\times\right. \\
&\qquad\qquad \left.\times\left[\frac{c_2^3 R_2 d_2 + c_1^3 R_1 d_1}{45} + \frac{\bar{c}_2^3 R_2^4 + \bar{c}_1^3 R_1^4}{4.45}\right]\right\} = 0
\end{aligned}$$

Separando le parti reali dalle immaginarie si ottengono due equazioni, una delle quali sta a rappresentare l'influenza dell'attrito sul coefficiente di smorzamento $\frac{\varepsilon}{T}$ delle oscillazioni della campana; l'altra, che noi non adopreremo, potrebbe servire a determinare l'influenza dell'attrito sul periodo di oscillazione. Fermandoci ai termini di secondo grado in c si ottiene

$$\begin{aligned}
&\left[M + \pi\varrho\left\{\frac{R_2^3 d_2 c_2 + R_1 d_1 c_1}{3} + R_2^4\bar{c}_2 - R_1^4\bar{c}_1\right\}\right]\frac{\varepsilon}{T} = \\
&\qquad = \pi\eta\left\{\frac{R_2^3 d_2}{c_2} + \frac{R_1^3 d_1}{c_1} + \frac{R_2^4}{4\bar{c}_2} + \frac{R_1^4}{4\bar{c}_1} + \frac{3}{2}R_1^2 d_2 - \right. \\
&\qquad\quad \left. - \frac{3}{2}R_1^2 d_1 + \frac{R_2 d_2 c_2 + R_1 d_1 c_1}{4} + \frac{d_2 c_2^2 - d_1 c_1^2}{8}\right\}
\end{aligned}$$

Questa approssimazione è più che sufficiente per le applicazioni pratiche; anzi operando con dei gas in cui ϱ è piccolissimo, si può supporre il primo membro addirittura uguale a M con un errore, che nel mio caso, era minore dell'un per mille per una campana oscillante di alluminio e con maggiore approssimazione se la campana è di metallo più pesante. Si ha quindi:

$$\begin{aligned}
M\frac{\varepsilon}{T} = \pi\eta\left\{\frac{R_2^3 d_2}{c_2} + \frac{R_1^3 d_1}{c_1} + \frac{R_2^4}{4\bar{c}_2} + \frac{R_1^4}{4\bar{c}_1} + \frac{3}{2}R_2^2 d_2 - \right. \\
\left. - \frac{4}{2}R_1^2 d_1 + \frac{R_2 d_2 c_2 + R_1 d_1 c_1}{4} + \frac{d_2 c_2^2 - d_2 c_1^2}{8}\right\}.
\end{aligned}$$

Il metodo come si è detto viene applicato facendo l'esperienza con due campane di diversa altezza ma di ugual momento di inerzia e di identica sezione orizzontale. Indicando col l la differenza fra le altezze delle campane e con ε' il decremento corrispondente alla seconda, si ha

$$M\frac{\varepsilon-\varepsilon'}{T}=\pi\eta l\left\{\frac{R_2^3}{c_2}+\frac{R_1^3}{c_1}+\frac{3}{2}(R_2^2-R_1^2)+\frac{R_2c_2+R_1c_1}{4}+\frac{c_2^2-c_1^2}{8}\right\}$$

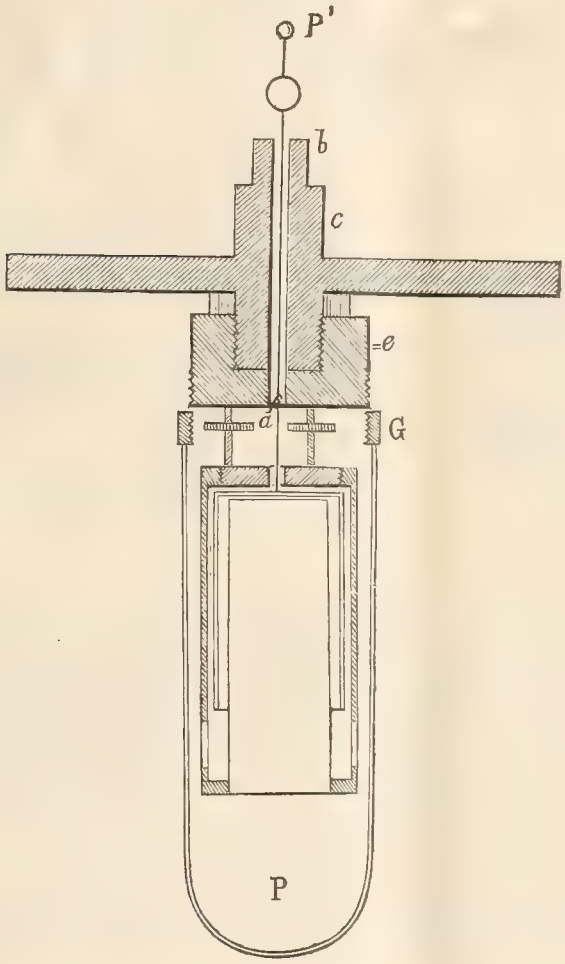


Fig. 1.

L'apparecchio fu costruito in modo da garantire la massima stabilità necessaria sopra tutto in tal genere di misure, ove anche un leggero tremolio impresso alla parte oscillante produrrebbe una non lieve perturbazione nel movimento. Sovra una pesante base di ferro gettato, provveduta di viti calanti, si elevano due robusti cosciali di ghisa sorreggendo una traversina metallica rappresentata in sezione nella fig. 1.

A questa trasversa è avvitata una guarnizione di ebanite e affine di isolare termicamente la parte inferiore e più essenziale dell'apparecchio.

All'ebanite mediante tre viti di registro, è raccomandato il fondo della campana esterna immobile e al bordo inferiore di questa, si avvita la campana interna fissa essa pure. Mediante una ghiera di ottone G provvista di impanatura al tappo di ebanite si avvita in modo da chiudere ermeticamente la provetta P.

Al raccordo *b* si innesta una canna metallica che alla sommità reca un dispositivo semplicissimo come dimostra la fig. 2, col quale a mezzo di un magnete permanente torto a ferro di cavallo e munito di contrappeso si può spostare dalla posizione di riposo la piccola puleggia *p*.

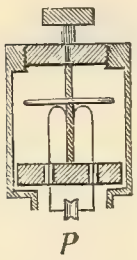


Fig. 2.

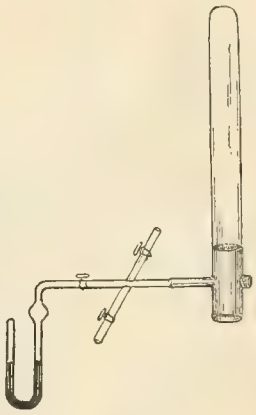


Fig 3.

Nella gola di questa puleggia passa un filo di seta quasi privo di torsione e che si avvolge inferiormente ad un'altra puleggia *p'* situata all'estremità di un'asticina di ottone per modo da costituire una sospensione bifilare. L'asticina lunga cm. 23 è munita di uno specchietto per poter far le letture relative allo smorzamento, porta all'altra estremità un raccordo al quale si avvitano or l'una or l'altra delle campane mobili di cui sopra si è parlato e passa liberamente nel canale *a* della trasversa (fig. 1).

Sul ringrosso *c* di questa è masticiato con cera una canna di vetro, chiusa all'estremità superiore in modo da chiudere ermeticamente l'apparecchio.

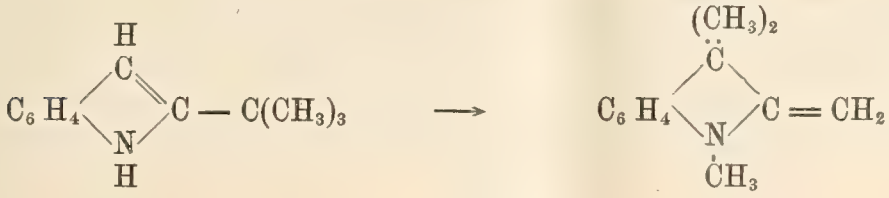
Alla ghiera di ottone di cui è munita la canna, va unita come mostra la fig. 3 una croce di tubo di vetro; e mediante tre rubinetti si può far comunicare l'interno dell'apparecchio, sia con una macchina pneumatica, sia col manometro *m*, sia attraverso una batteria di purificatori e disseccatori col serbatoio contenente il gas da cimentare. La provetta *p* è immersa in un bagno tenuto agitato per rendere uniforme la temperatura. Il bagno è a sua volta contenuto in un recipiente di vetro a doppia parete nel quale si versa il refrigerante.

Chimica. — *Sul β- etilindolo e sulla α-etilidenβ.β.N-trietilindolina* (1). Nota di G. Plancher ed O. Carrasco, presentata dal Socio G. Ciamician.

All'inizio delle ricerche di uno di noi sulla alchilazione degli indoli alcuni fatti lasciavano supporre che fosse impossibile arrivare ad una indolina contenente esclusivamente delle catene $-C_2H_5$ o $=CH-CH_3$.

Infatti si sapeva che per azione del joduro di metile sul α-etil-β-metilindolo si formava una base in cui il gruppo etilico dalla posizione α si portava nella posizione β (2) per dar luogo con un metile alla formazione del gruppo $=CH_2$ in α; e non sembrava allora essere acconcio il radicale etile a trasformarsi in $=CH-CH_3$

Il terziario butilindolo trattato con joduro di metile eliminava addirittura il radicale $-C(CH_3)_3$ e lo sostituiva con quello $-CH_3$ da cui il $=CH_2$ laterale (3)



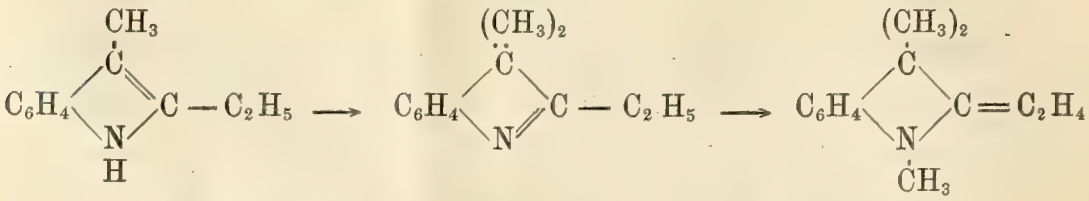
Queste idee si sono venute grado a grado modificando: fu dimostrato infatti che qualora la temperatura sia sufficientemente moderata, si può ar-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica agraria della R. Università di Bologna.

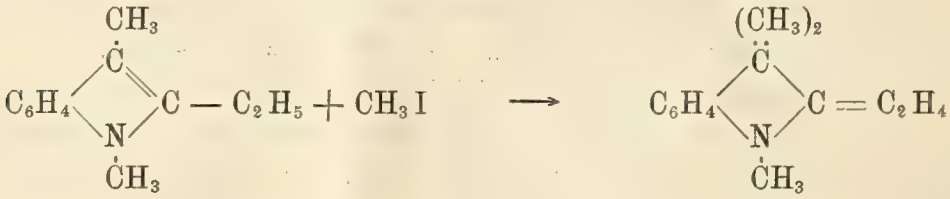
(2) Gazz. chim. ital., *28 b*, pag. 389; ibid., *28 b*, 391; ibid. *32 b*, 389 e 414 e questi Rendiconti, vol. IX, 1° sem., 1900, pag. 118.

(3) Questi Rendiconti, vol. XI, 2° sem., 1902, pag. 186.

rivare alla base con l'etilidene nel posto α come era in α l'etile dell'indolo (1)



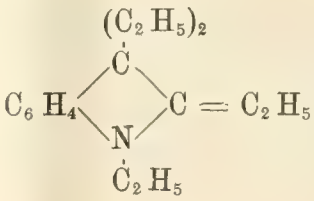
e ancora (2)



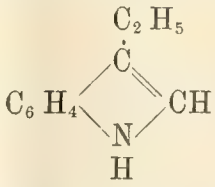
che non è quindi necessario alcun spostamento; ma che la trasposizione avviene solo per l'elevata temperatura e la durata del riscaldamento.

Non era però ancora conosciuta alcuna alchilidenindolina in cui non si trovasse nemmeno un gruppo $— CH_3$ o CH_2 e il fatto del butilindolo poteva lasciar supporre che con radicali superiori al metile la trasformazione avvenisse solo difficilmente o non avvenisse affatto.

Per decidere questa questione, abbiamo voluto ottenere la α-etiliden-$\beta.\beta$.N-trietilindolina.



Il punto di partenza fu per noi il β-etilindolo



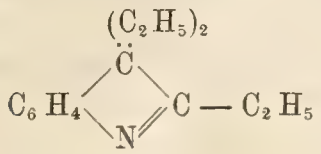
che a questo scopo preparammo per sintesi dal fenilidrazone della butilaldeide normale.

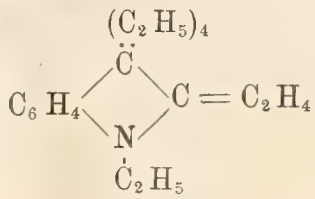
Riguardo a questo dobbiamo dire che nella letteratura chimica esisteva già il β-etilindolo, avendolo ottenuto A. Pictet e Duparc (3) per distillazione

(1) Gazz. chim. ital., *32 b*, pag. 389 e seg., 414 e seg.
(2) Questi Rendiconti, vol. XI, 2° sem. 1902, pag. 185.
(3) Ber. d. deutsch. chem. Gesell. *20*, pag. 3417.

a secco dell'acido lattico con anilina e cloruro di zinco; però alcuni dati di questi ricercatori non concordano coi nostri. Probabilmente a causa di impurità formatesi in quella reazione e che potevano restare tenacemente aderenti alla sostanza.

Questo indolo quando si scaldi con joduro di etile, resta in parte inalterato e in parte si trasforma in una miscela di basi, probabilmente l'indolenina e la alchilidenindolina corrispondente:





Sottoposto il miscuglio delle basi ad ulteriore trattamento con joduro di etile si ha unicamente la seconda di queste basi.

Resta così definitivamente eliminata la questione accennata in capo a questa introduzione, e dimostrato che non è necessaria la presenza di metili per avere la trasformazione degli indoli in alchilidenindoline.

Parte sperimentale.

β-etilindolo. Per arrivare a questo corpo con un metodo che non lasciasse dubbio sulla sua costituzione, ne facemmo la sintesi col metodo di Fischer, condensando cioè il fenilidrazone della aldeide butirrica normale con cloruro di zinco anidro in soluzione alcoolica. Con ciò veniva escluso anche il dubbio che potessero avvenire, nella reazione di formazione, degli spostamenti dovuti all'alta temperatura.

Il fenilidrazone venne preparato mescolando a poco a poco e con raffreddamento gr. 20 di butilaldeide e gr. 33 di fenilidrazina. La reazione già manifestatasi a freddo con riscaldamento spontaneo della miscela, si completa al bagnomaria bollente. Il fenilidrazone così formatosi venne purificato per distillazione a pressione ridotta. Bolliva tra 190°-195° ad 80 mm. circa di pressione.

Se lo si condensa con cloruro di zinco anidro, si ha una reazione vivissima con sviluppo violento di vapori fastidiosissimi per l'odore fecale nauseante ed intenso ancor più di quello dello scatolo, del prodotto indolico formantesi; la quale spesse volte operando in palloni di vetro dà luogo alla rottura del recipiente e conseguente perdita di prodotto.

Ne facemmo quindi la condensazione colla soluzione alcoolica assoluta di cloruro di zinco, impiegando per 25 gr. di fenilidrazone 70 gr. di cloruro di zinco sciolti previamente in 50 di alcool assoluto e raffreddati. Anche in

questo modo mescolando i prodotti si può avere reazione tumultuosa; la si evita invece aggiungendo alla soluzione di cloruro di zinco bollente in apparecchio a ricadere, e mediante imbuto a robinetto a goccia a goccia il fenilidrazone diluito con poco alcool assoluto. L'aggiunta dura lo spazio di un'ora, e la reazione si completa tenendo il pallone immerso per dodici ore in bagnomaria bollente.

La massa raffreddata e diluita con acqua e con acido cloridrico si estrae con etere. L'estratto etereo si lava con acqua e si secca in seguito con carbonato potassico anidro. Distillando l'etere restò una massa liquida densa che venne distillata in corrente d'idrogeno (1). La massima parte distillò tra 280° e 290° a 755 mm. di pressione, in un liquido incoloro di odore fecale disgustoso al sommo grado ed intensissimo, che raffreddato con ghiaccio e sale solidificò. Nella maggior parte dei solventi ordinarî è solubilissimo e fonde al calore della mano. Si separa cristallizzato dal ligroino raffreddandone la soluzione, satura a temperatura ordinaria, con miscela frigorifera. Dopo ripetute cristallizzazioni si ebbe purissimo e incoloro completamente, sotto forma di scagliette fondenti a 43°. Non fu analizzato tal quale, ma sotto forma di picrato.

Il picrato fu preparato trattando l'indolo colla quantità calcolata di acido picrico in soluzione benzolica concentratissima e precipitando con poco etere di petrolio. Fu purificato ridisciogliendolo in benzolo e riprecipitandolo di nuovo come è detto. Dopo tre cristallizzazioni, il punto di fusione rimase costante a 114°-115° (Pictet e Duparc danno come punto di fusione del picrato del loro indolo 143°; il loro indolo si mantenne liquido).

Analisi:

gr. 0,1307 di sostanza diedero gr. 0,2470 di CO_2 e gr. 0,1307 di H_2O
$C_{10}H_{11}N.C_6H_2(NO_2)_3OH = C_{16}H_{15}O_7N_4$.

Calcolato %		Trovato %	
C 51,34	H 3,74	C 51,54	H 4,09

Questa analisi dimostra la composizione $C_{10}H_{11}N$ dell'indolo. Per evitare di maneggiarlo non abbiamo fatto altre ricerche sul β-etilindolo e siamo andati direttamente alla nostra meta.

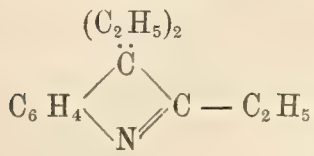
Azione del joduro di etile sul β-etilindolo.

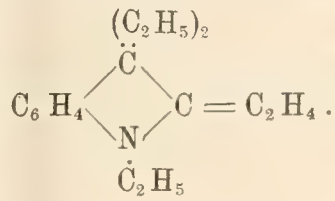
$\beta.\beta$.N-trietil-α-etilidenindolina. Gr. 10 di etilindolo distillato e gr. 40 di joduro di etile furono chiusi in bevutina in un piccolo autoclave e scal-

(1) Esperienze da noi fatte, ci hanno insegnato che questo è il metodo migliore per ottenere, evitandone l'odore disgustoso, anche grandi quantità di *scatolo* per condensazione del fenilidrazone della propionaldeide. Si opera identicamente.

dati a 120° per 18 ore. Il prodotto della reazione pecioso e fortemente colorato in bruno, che non sembrava volesse cristallizzare, fu stemperato in acqua, acidificato con 10 cc. di acido cloridrico al 10 °/₀ e distillato a vapore. Passò così il joduro di etile ed un poco di indolo inalterato.

Il residuo del pallone fu alcalizzato fortemente con idrato sodico e si continuò a distillare. Passò un olio denso che si colora rapidamente in rosso all'aria, ed ha un marcato odore indoleninico simile a quello della $\beta\beta$-dietil-α-metilindolenina [1] vale a dire mentolico, insieme con un altro odore dolciastro. Dal distillato fu separata la parte basica, dal resto che è indolo inalterato, acidificando con acido cloridrico al 5 °/₀ e sbattendo ripetutamente la soluzione con etere. Il prodotto che da tale soluzione cloridrica si libera con alcali ha mostrato di essere un miscuglio; evidentemente delle due basi:





Fu estratto con etere, seccato e rimesso a reagire con joduro di etile nelle stesse anzidette condizioni.

Il prodotto nuovamente ottenuto non divenne cristallino; se ne liberò quindi la base distillandolo a vapore con soda. Si potè subito notare che mancava a questo prodotto l'odore indoleninico del primo, ma possedeva solo un debole odore amminico dolciastro. Distillato nel vuoto bollì quasi totalmente a 187° e 40 mm. di pressione. Era incoloro, ma si colorò con grande rapidità in rosso fucsina; ragione per cui non credemmo di poterlo con buon esito analizzare.

Picrato. Come al solito, ne facemmo il picrato colla quantità calcolata di acido picrico. Anche in questo trattamento la base si altera ed il picrato riesce bruno-verdastro. Diluito con alcool assoluto, con poche cristallizzazioni fatte rapidamente, si portò a fondere costante a 102°-103°.

Analisi:

gr. 0,2195 di sostanza diedero gr. 0,4618 di CO_2 e gr. 0,1153 di H_2O

$C_{16}H_{23}N.C_6H_2(NO_2)_3.OH = C_{22}H_{26}N_4O_7$.

Calcolato °/₀		Trovato °/₀	
C 57,54	H 5,67	C 57,38	H 5,87

Quest'analisi dimostra che la base ha la composizione richiesta dalla formola:

$$C_{16}H_{23}N.$$

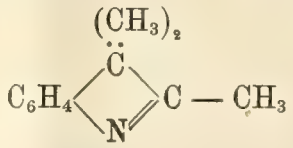
[1] Gazz. chim. ital., *28 b*, pag. 344.

che le compete per la sintesi, e dimostra che in quest'ultima reazione, restando inalterata la trietiletilidendolina, la trietilindolenina, per azione del joduro di etile, si è anche essa trasformata nella prima.

La parte non basica di queste reazioni non fu ulteriormente studiata, consta evidentemente dell'indolo inalterato ed ancora in parte di indoli ulteriormente etilati.

Nota. — A. Reissert (1) ha recentemente trovato che la chinolina e le sue omologhe quantunque basi terziarie sono capaci di benzoilarsi, col metodo di Schotten e Baumann, e che i composti risultanti hanno una composizione corrispondente alla somma di una molecola di base ed una di acido benzoico (1-benzoil-2-ossi-1-2-diidrochinolina, ecc.).

Senza voler fare un addebito a Reissert di non averlo riferito, mi preme di stabilire, che io già nel 1899, avevo trovato che una base sicuramente terziaria, la $\beta\beta$-α-trimetilindolenina



coll'identico trattamento si comporta allo stesso modo (2). Colgo altresì questa occasione per richiamare l'attenzione del predetto chimico sul modo di benzoilarsi delle indolenine e delle metilenindoline (3), del quale desidererei riservarmi lo studio.

G. Plancher.

Chimica. — *Sulle combinazioni della β-fenilidrossilammina colle aldeidi aromatiche* (4). Nota di G. Plancher e G. Piccinini, presentata dal Socio G. Ciamician.

È noto fin dal 1889 che le β-alchilidrossilammine reagiscono colle aldeidi, dando luogo alla formazione degli N-eteri dell'iso-aldossime corrispondenti.

Così, ad esempio, Behrend e Leuchs (5) dalla β-etilidrossilammina e

(1) Ber. d. deutsch. Chem. Gesell., *38*, 1603 e seg., (1905).

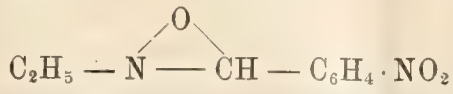
(2) Gazz. chim. it. *29*, (1899), I, 112; Central Blatt. 1899, II, 436.

(3) Questi Rendiconti, vol. IX, 1° sem., 1900, pag. 117 (1900); Gazz. chim. it. (1900) *30*, II, 551; Ibid. (1902) *32*, II, 450 e 411.

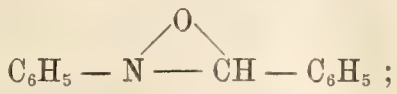
(4) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(5) Ann. d. Chem. *252*. 239.

m-nitrobenzaldeide ottennero l'N-fenili-*m*-nitrobenzaldossima

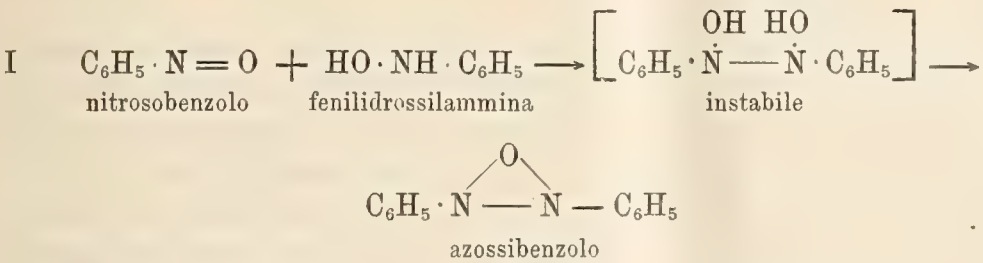


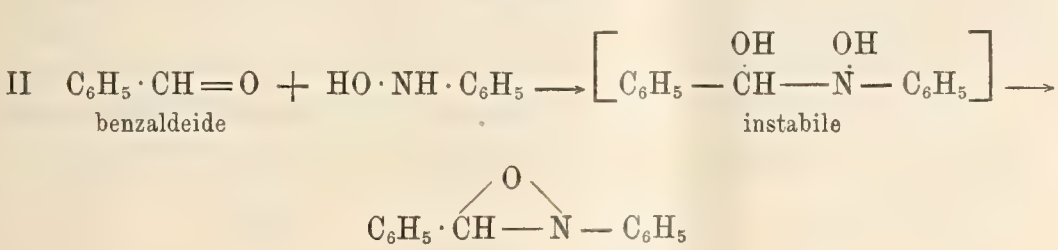
Fin dalla scoperta della prima idrossilammina aromatica A. Wohl (1) accennò che essa reagisce facilmente colle aldeidi e E. Bamberger (2) quasi contemporaneamente facendovi agire la benzaldeide, isolò e descrisse un derivato della costituzione seguente:



che egli ritenne giustificata inquantochè questo derivato analogamente agli N-eteri delle isobenzaldossime, studiati da Goldschmidt e Kjellin (3) da Behrend (4), ecc., per scissione con acido solforico alcoolico a freddo ridava la β-fenilidrossilammina, e aldeide benzoica.

La formola di questi derivati è analoga a quella dell'azossibenzolo, al quale essi somigliano anche geneticamente, come si vede facilmente raffrontando la loro formazione dalla fenilidrossilammina per azione del nitrosobenzolo e delle aldeidi, rispettivamente:





(1) Ber. d. deutsch. Chem. Gesell. *27*, 1434.
(2); ibid., *27*, 1556.
(3) Ibid., *23*, 1274 e *24*, 2547.
(4) Ann. d. Chem. 263, pagg. 175-223, 339-358.

Questo fatto ha per conseguenza che i prodotti di condensazione della β-fenilidrossilammina colle aldeidi si formano in modo pressochè identico agli azossibenzoli.

Così ad esempio nelle riduzioni elettrolitiche dei nitroderivati aromatici in ambiente alcalino, l'idrossilammina appena formatasi tende a combinarsi col suo prodotto immediatamente precedente di riduzione, il nitrosoderivato presente e forma azossibenzolo, invece in presenza della benzaldeide, in condizioni opportune la fenilidrossilammina si combina con questa e dà luogo ai N-fenilderivati della isobenzaldossima ([1]).

Quantunque questi derivati si formino assai facilmente e la β-fenilidrossilammina sia divenuta, grazie al metodo di Bamberger, un derivato ormai comune, essi non sono numerosi; uno solo, quello colla benzaldeide, fu già preparato come è detto per unione diretta dei due corpi, gli altri derivati furono ottenuti per via elettrolitica ([2]) e così l' N-fenilvanillinaldossima, il sopradetto corpo, e pochi altri più complessi ottenuti per azione intramolecolare, riducendo nitroaldeidi, oppure acidi nitrobenzoici in presenza di aldeidi aromatiche.

La fenilidrossilammina, come reattivo del gruppo aldeidico fu usata, a nostra cognizione, solo da Bistrzyki e Herbst sugli acidi *o*-ftalaldeidico e opianico coi quali infatti reagì in modo normale e diede derivati ben cristallizzati in virtù del gruppo aldeidico che contengono ([3]).

Parve a noi utile cosa estendere questa reazione a molte aldeidi sia aromatiche che grasse, onde vedere se la fenilidrossilammina può servire come reattivo generale delle aldeidi.

L'esperienza ci ha dimostrato che la maggioranza delle aldeidi aromatiche alle quali per ora abbiamo limitato i nostri studî, reagiscono facilmente colla fenilidrossilammina e danno bei composti. Noi abbiamo preparato per via diretta quello della vanillina, e di nuovi abbiam preparato quelli delle aldeidi, salicilica, omosalicilica anisica, cuminica, piperonilica, cinnammica *m*-nitrobenzoica; inoltre con quest'ultima aldeide abbiamo provato anche la *p*-tolilidrossilammina.

Fenilidrossilammina e benzaldeide. Il prodotto di condensazione già preparato da Bamberger in soluzione acquosa ([4]), da Gattermann ([5]) col metodo elettrolitico, si forma più facilmente mescolando e scaldando leggermente i due reagenti.

([1]) Gattermann, Ber. d. deutsch. chem. Gesell. *29*, 3040.

([2]) *Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer.* Elberfeld (B. R. P. 96, 564) Central Blatt. 1898, 2-80.

([3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesell. *34*, 1019.

([4]) Vedi sopra.

([5]) Vedi sopra.

Fenilidrossilammina e salicildeide. I due corpi reagiscono anche in soluzione acquosa. Agitando fortemente la soluzione acquosa della fenilidrossilammina con la salicildeide in bottiglietta chiusa, dopo due o tre giorni alla temperatura ordinaria l'odore dell'aldeide è quasi scomparso ed il prodotto cristallino separatosi non aumenta più. La reazione è più pronta in soluzione alcoolica e concentrata e scaldata a bagnomaria. Però basta mescolare i reagenti e portare lentamente la temperatura fin verso gli 80° gradi. Si separano goccioline acquose e la massa raffreddata cristallizza completamente. Si scioglie in alcool assoluto bollente, e da questo si deposita per raffreddamento in una polvere cristallina gialla che fonde nettamente a 118°.

Il composto formatosi deve avere la formola:

$$2)\ HO \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1}{\overset{\diagup O \diagdown}{CH}} - N - C_6H_5 = C_{13}H_{11}O_2N$$

Analisi:

gr. 0,2037 di sostanza diedero gr. 0,1003 di H_2O e gr. 0.5460 di CO_2.

Calcolato per $C_{13}H_{11}O_2N$ %		Trovato %	
C 73,19	H 5,20	C 73,10	H 5,51

La sostanza è poco solubile in etere di petrolio tanto a caldo che a freddo, si scioglie bene a caldo nel benzolo e a freddo se ne separa, così pure in alcool.

Fenilidrossilammina e aldeide anisica. L'aldeide anisica reagisce a stento in soluzione acquosa, invece assai facilmente unendo i due reagenti tali e quali o meglio ancora umettati appena con alcool assoluto e scaldandoli. La reazione è presto completa.

Il prodotto della reazione pochissimo colorato e quasi bianco, si può purificare cristallizzandolo dall' alcool assoluto bollente per raffreddamento. Si separa in aghi bianchi fini e trasparenti, fondenti dopo poche cristallizzazioni a 118°-119°, pochissimo solibili in etere, molto in benzolo specialmente a caldo, poco in etere di petrolio. All'aria ed alla luce si colora in rosso aranciato.

Analisi:

$$4)\ CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 - \underset{1)}{\overset{\diagup O \diagdown}{CH}} - N - C_6H_5 = C_{14}H_{13}O_2N$$

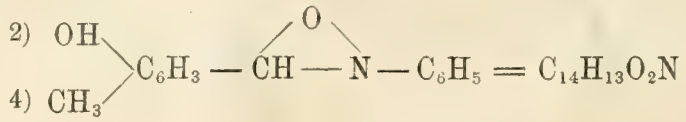
I. gr. 0,1615 di sostanza diedero gr. 0,0879 di H_2O e gr. 0,4392 di CO_2.
II. gr. 0,3262 » » cc. 17,8 di N ($t = 18°2$ $p = 761$ mm.).

Calcolato %			Trovato %		
C 73,96	H 5,77	N 6,18	C 74,15	H 6,09	N 6,24

Il corpo formatosi è quindi la N-fenilanisaldossima. È notevole che essa sia incolora perchè ha l'ossidrile impegnato col metile.

Fenildrossilammina e aldeide (1, 2, 4) *omosalicilica*. Questa reazione viene lentissima in soluzione acquosa, è poco pronta anche in soluzione alcoolica. Si compie facilmente riscaldando la miscela equimolecolare dei due composti a bagnomaria. Sciogliendo il prodotto in alcool assoluto, questo per raffreddamento lo depone in belle fogliette giallo-oro, che infine fondono a 160°. Esso è l'N-fenilomosalicilaldossima.

Analisi:



$$\begin{matrix} 2)\ OH \\ 4)\ CH_3 \end{matrix} \!\!> C_6H_3 - \overset{\diagup O \diagdown}{CH - N} - C_6H_5 = C_{14}H_{13}O_2N$$

gr. 0,2065 diedero cc. 11,1 di N ($t = 18°,2$ $p = 759$ mm.).

Calcolato %	Trovato %
N 6,18	N 6,14

Fenilidrossilammina e vanillina. Il composto relativo è stato preparato per via elettrolitica e brevettato dalle Farbenfabriken vorm. Bayer-Elberfeld [1]. Fondendo insieme quantità equimolecolari di vanillina e di fenilidrossilammina, si ottiene separazione d'acqua ed una massa che a freddo indurisce. Il nostro prodotto cristallizzato dall'alcool fonde come quello già descritto a 207°-208°.

L'analisi ha dato buoni risultati:

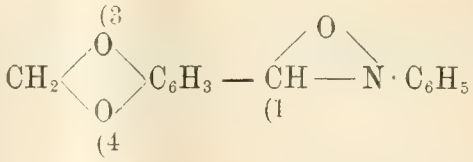
gr. 0,1470 di sostanza diedero cc. 8 di N ($t = 22,6°$; $p = 761$ mm.).

Calcolato per $C_{14}H_{13}O_3N$ %	Trovato %
N 5,70	N 6,10

Cristallizza in fogliette gialle brillanti o in àghetti.

Fenilidrossilammina e piperonalio. L'N-fenilpiperonaldossima si forma meglio che in ogni altro modo umettando con alcool le due sostanze e scaldandole quindi a bagnomaria.

Il prodotto si cristallizza o dall'alcool bollente o da una miscela bollente di benzolo ed etere di petrolio. Si ottiene sotto forma di aghi incolori incrociati a raggi e assai rifrangenti che fondono a 135°, quasi punto solubili in etere. Alla luce si colorano in rosso aranciato e quindi in bruno. Essi hanno la formola



$$CH_2 \begin{matrix} \overset{(3}{O} \\ \underset{(4}{O} \end{matrix} \!\!> C_6H_3 - \underset{(1}{\overset{\diagup O \diagdown}{CH - N}} \cdot C_6H_5$$

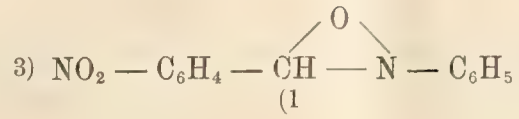
[1] Vedi sopra.

Analisi:

gr. 0,1417 di sostanza diedero gr. 0,3615 di CO_2 e gr. 0,0582 di H_2O.
gr. 0,1627 » » cc. 8,4 di N ($t = 21,6°$, $p = 761$ mm.).

Calcolato per $C_{14}H_{11}O_3N$ %			Trovato %		
C 69,68	H 4,60	N 5,82	C 69,57	H 4,59	N 5,95

Fenilidrossilammina e m-nitrobenzaldeide. Il composto corrispondente fu preparato scaldando i due reagenti per un certo tempo al bagnomaria bollente. La massa raffreddata risulta da aghi giallo chiari. È pochissimo solubile in etere, etere di petrolio e benzolo. Fu purificata per cristallizzazione dall'alcool assoluto. Si separa in cristallini aghiformi setacei giallo chiari fondenti a 151°, cui spetta la formola:



3) $NO_2 - C_6H_4 - \underset{(1}{CH} - \overset{O}{N} - C_6H_5$

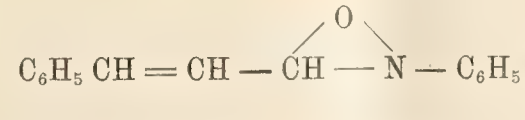
di N-fenilmetanitrobenzaldossima.

Analisi:

gr. 0,1568 di sostanza diedero gr. 0,3722 di CO_2 e gr. 0,0631 di H_2O.
gr. 0,1211 » » cc. 12,5 di N ($t = 20,4$, $p = 760$ mm.).

Calcolato per $C_{13}H_{10}O_3N_2$ %			Trovato %		
C 64,42	H 4,16	N 11,60	C 64,71	H 4,50	N 11,57

Fenilidrossilammina e aldeide cinnamica. Basta mescolare i due reagenti perchè tosto avvenga con separazione d'acqua la reazione. Il prodotto gialliccio si ricristallizza dall'alcool come al solito. Fonde a 150°-151°. Si presenta in cristalli minuti color giallo facilmente alterabili. Gli compete la formola:



$C_6H_5\,CH = CH - \overset{O}{CH - N} - C_6H_5$

di N-fenilcinnamaldossima cui corrispose l'analisi.

Analisi:

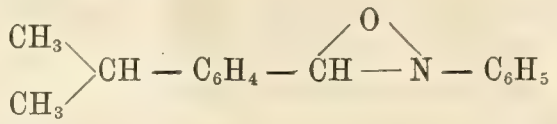
gr. 0,2519 di sostanza diedero cc. 14,2 di N ($t = 20,8$; $p = 754$ mm.).

Calcolato per $C_{15}H_{13}ON$ %	Trovato %
N 6,29	N 6,31

Fenildrossilammina e cuminaldeide. Quest' aldeide tarda alquanto a reagire e conviene quindi scaldarla alquanto a bagnomaria, previa aggiunta di alcune goccie di alcool assoluto. L'aggiunta di alcool, in questo come negli

altri casi, serve ad eliminare il pericolo di decomposizione della fenilidrossilammina. Il corpo formatosi è molto solubile in alcool e alquanto in benzolo caldo. Si depone lentamente dall'alcool bollente, in cui tende a formare soluzioni soprasature, sotto forma di grossi cristalli prismatici fusibili a 96°-97°, di colore giallo paglierino.

Corrisponde alla formola:



di N-fenilcuminaldossima.

Analisi:

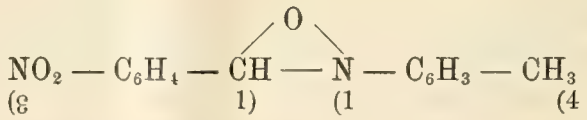
gr. 0,2228 di sostanza, diedero cc. 11,5 di N ($t = 21,8°$ $p = 753$ mm.).

Calcolato per $C_{16}H_{17}NO$ %	Trovato %
N 5,87	N 5,79

p-tolilidrossilammina e m-nitrobenzaldeide La reazione tra questi due corpi viene per lo più spontaneamente, in tutti i casi basta intiepidirli perchè reagiscano.

Il corpo che si forma è solubile in alcool a caldo e si separa a freddo, è poco solubile in benzolo a freddo, parecchio a caldo, è pochissimo solubile in etere di petrolio anche bollente e in etere. Fonde a 161°, si presenta sotto forma di scagliette brillanti.

Corrisponde alla formola:



di N-tolil-*m*-nitrobenzaldossima.

Analisi:

gr. 0,1714 di sostanza diedero cc. 16,9 di N ($t = 23,4$ $p = 761$ mm.).

Calcolato per $C_{14}H_{12}O_3N_2$ %	Trovato %
N 10,96	N 11,00

È notevole nelle proprietà di questi corpi, che tra i derivati delle ossialdeidi, quelli che hanno degli ossidrili liberi sono gialli; quelli invece che li hanno impegnati come quello della anisaldeide e quello ancora del piperonalio sono bianchi; occorrerà vedere se questa sia più che una coincidenza. Fa dubitare il fatto che i derivati delle aldeidi senza gruppi ossidrilinici liberi nè occupati con alchili, non sono nè tutti, nè completamente incolori. Però la loro colorazione non è di un giallo deciso come quella degli ossi-

derivati di questa serie ma solo paglierina, se si eccettua quello dell'aldeide cinnamica.

Va notato poi che non abbiamo potuto avere buoni risultati dal furfurolo colla fenilidrossilammina, nè dalla *p*-tolilidrossilammina colle aldeidi cinnammica e salicilica che sembrano restare inalterate; ma su questo torneremo presto.

Ci riserbiamo anche di studiare i composti colle aldeidi e colle idrossilammine grasse.

Chimica. — *Osservazioni sulla pretesa radioattività dell'acqua ossigenata.* Nota di M. Padoa [1], presentata dal Socio G. Ciamician.

Recentemente Graetz [2] notò che lastre fotografiche esposte in vicinanza di soluzioni acquose più o meno concentrate di acqua ossigenata, ricevevano un'impressione analoga a quella prodotta dai corpi radioattivi. Osservò poi che la lastra viene impressionata ugualmente attraverso la carta, la gelatina e l'alluminio in foglie sottilissime; ne venne alla conclusione che questi fenomeni siano prodotti da radiazioni emesse dall'acqua ossigenata. In seguito Precht e Otsuki [3] contestarono tale opinione e cercarono di dimostrare che il fatto è dovuto allo svolgersi di vapori dell'acqua ossigenata. Poichè il fenomeno, specialmente se interpretato nel senso di ammettere la radioattività, presentava un certo interesse, volli eseguire alcune esperienze in proposito, e qui ne espongo brevemente i risultati.

Anzitutto volli riprodurre l'esperienza dell'A. citato e verificai infatti che esponendo anche per poche ore una lastra sensibile avvolta in carta nera sopra un recipiente con acqua ossigenata, e sviluppando, si ottiene una forte impressione; ponendo una lastrina metallica in prossimità dello strato sensibile, ne viene riprodotta la forma.

L'impressione si produce pure attraverso una foglia sottilissima di alluminio anche se questa è più volte ripiegata su sè stessa. Realmente, se tale fenomeno fosse dovuto a radioattività, l'intensità delle radiazioni sarebbe molto notevole. — Trattandosi di radiazioni, queste si dovrebbero propagare, come tutte le altre, in linea retta; e però tentai di produrre delle *ombre*. Sospesi a tal fine una goccia di acqua ossigenata al disopra della lastra sensibile, e fra la lastra e la goccia, a breve distanza dalla prima, posi un pezzo di lastra di piombo.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

(2) Centralblatt, 1904, 1561; ibidem, 1905, 1071.

(3) Centralbatt, 1905, 653; ibidem, 1905, 1523.

Dopo 24 ore ottenni, sviluppando, un'impressione a contorni molto indecisi che faceva pensare piuttosto che ad un'ombra, ad una semplice protezione dai vapori di H_2O_2. Tentai ancora, con una disposizione analoga a quella della camera oscura, di ottenere delle immagini rovesciate; ma il risultato fu completamente negativo.

Graetz ha osservato che l'azione dell'acqua ossigenata non si trasmette attraverso il vetro; se ora si trattasse di radioattività, questa non dovrebbe manifestarsi al di là di un tubo di vetro ripiegato su sè stesso. Perciò riempii con acqua ossigenata due bolle di vetro, terminata l'una da un tubo diritto, l'altra da un tubo ripiegato due volte, curando che le pareti dei tubi non rimanessero bagnate dal liquido: due lastre fotografiche esposte davanti alle aperture dei tubi si impressionarono ugualmente bene. Con un altro apparecchio di vetro, costruito in modo da eliminare anche qualsiasi sospetto di *riflessione*, ottenni il medesimo risultato.

Per togliere ogni dubbio pensai di interporre fra la lastra sensibile e l'acqua ossigenata un sottile strato di sostanze capaci di provocarne la decomposizione; posi fra la lastra e il liquido una carta da filtro soffregata con una piccolissima quantità di nero di platino; per confronto esposi allo stesso modo un'altra lastra con una semplice carta da filtro interposta, oltre alla solita carta nera. Ora la prima lastra non rimase affatto impressionata, mentre l'altra si annerì come al solito sviluppandola. La medesima cosa verificai sostituendo al platino, del biossido di manganese pure in piccolissima quantità. Nè si può dire che il platino o il biossido di manganese possano arrestare le radiazioni, poichè come ho già detto si può osservare che l'azione dell'H_2O_2 si esplica attraverso fogliette di alluminio e anche di oro, ciò che io stesso ebbi a verificare.

Così pure quest'ultima esperienza toglie il dubbio che l'impressione della lastra sensibile sia dovuta ad ossigeno attivo sviluppato dall'acqua ossigenata; infatti il platino probabilmente, e il biossido di manganese certamente, non esercitano azione alcuna sull'ossigeno attivo.

Secondo il mio avviso si deve dunque ritenere che l'acqua ossigenata emetta dei vapori i quali sono capaci di diffondere inalterati come un gas qualsiasi attraverso diverse sostanze; in ogni caso mi sembra si debba escludere qualsiasi radioattività. Con ciò restano confermate le conclusioni di Precht e Otsuki. Notevole è poi il fatto che l'acqua ossigenata esercita sulle lastre sensibili un'azione *latente* analoga a quella della luce, e questo anche se le lastre vengono immerse per qualche tempo in soluzioni della medesima sostanza.

Patologia vegetale. — *Alterazioni delle castagne, cagionate da Penicillium glaucum.* Nota del dott. VITTORIO PEGLION, presentata dal Corrispondente G. CUBONI.

Accade assai frequentemente di riscontrare il *Penicillium glaucum* fra gli agenti che determinano il guasto delle castagne, durante il periodo di conservazione delle stesse in magazzeno. Nè si può escludere che spesso si rinvengano tracce specifiche di quest'ifomiceta sulle castagne appena raccolte.

Asportando la buccia, la superficie esterna dei cotiledoni apparisce rivestita da un fittissimo strato di color verde-rame costituito da ammassi di spore; le stesse fruttificazioni occupano i vani esistenti lungo la superficie di contatto dei cotiledoni stessi. Aprendo o sezionando trasversalmente una castagna infetta da *Penicillium*, la superficie di rottura o di taglio dimostra che la massa di tessuto parenchimatico che costituisce i cotiledoni ha un colore bianco-giallognolo, arido, ed ha perduto la consistenza caratteristica. Se conservate in ambiente asciutto, le castagne muffite induriscono fino a mummificarsi e mostrano scarse tracce di fruttificazioni verdi; se invece esse giacciono in ambiente relativamente umido, lo sviluppo del fungo è assai notevole e la cavità del guscio occupata quasi per intero dall'esuberante massa di spore del parassita. L'esame microscopico rivela che il micelio di *Penicillium* forma una fittissima rete che racchiude tutta la massa di tessuti dell'ospite, insinuandosi le ife, isolate od unite a cordoni, negli spazi intercellulari così da dissociarne i singoli elementi e da distruggerne la rallentata vitalità; restano così profondamente alterate le proprietà specifiche della parete cellulare che regolano gli scambi tra cellula e cellula e coll'ambiente.

Quest'anno l'infezione è stata assai difusa: in alcuni campioni di castagne provenienti dalle vallate alpine (Val d'Aosta) e dall'Apennino reggiano-modenese e destinati allo studio di un'altra speciale infezione crittogamica, mi è stato agevole raccogliere abbondante materiale alterato per opera del *Penicillium glaucum.* Anche nelle partite di castagne esibite in vendita sul mercato di Ferrara, spesso ebbi a riscontrare proporzioni elevate di frutti infetti dall'anzidetta muffa.

È stata questa constatazione di fatto che mi ha spinto a ricercare il comportamento delle castagne muffite di fronte alle reazioni suggerite, in seguito agli studî di B. Gosio, per definire le proprietà tossiche dei maïs avariati: com'è noto, nelle istruzioni diramate recentemente dal R. Ministero dell'Interno, è stabilito che debbansi ritenere nocivi i granturchi, il cui estratto dia a mezzo del cloruro ferrico una evidente reazione fenolica. Ho seguito nello studio presente le particolareggiate istruzioni fornite dal

dott. M. Di Pietro, che sono, in ultima analisi, modificazioni del metodo ideato dal Gosio e che consiste nel sottoporre il materiale sospetto finemente triturato ad una breve ebullizione con soluzione di KOH al 2 %, quindi con acido solforico: il miscuglio acido si agita poscia con benzina pura, che si decanta e si agita a sua volta con piccole quantità di una soluzione alcoolica di cloruro ferrico acidificato. Bastano pochi secondi di riposo perchè sul fondo della provetta si separi in sottile strato il reattivo che assume una colorazione verde intensa, ogniqualvolta il materiale esaminato contenga fenoli, ritenuti come i veleni tipici od almeno come l'esponente dei veleni di origine ifomicetica cui è da attribuirsi la attitudine pellagrogena del maïs avariato.

Ora questo metodo di ricerca, applicato a castagne colpite da *Penicillium glaucum*, mi ha dato risultati positivi. Gli estratti benzinici, preparati secondo le surriportate norme, hanno comunicato una intensa colorazione verde-erba alla soluzione alcoolica di cloruro ferrico, tranne rare eccezioni. Ho isolato e coltivato su fette di bietola sterilizzate, la forma di *Penicillium glaucum* crescente sopra il materiale che aveva fornita più intensa reazione fenolica: queste colture saggiate alla stessa maniera allorquando la fruttifizione dell'ifomiceta era avvenuta, dettero reazione fenolica nettissima. La reazione è incerta, se si opera con colture giovani, formate esclusivamente dal micelio, in uno stadio di sviluppo in cui non si avverte qualsiasi *nuance* verde nella patina bianchissima che avvolge in breve tempo le fette di bietola sterilizzate.

Le castagne sane, quelle invase da altri ifomiceti (*Tichotecium roseum*, *Rhizopus nigricans*, *Oospora* sp.) sottoposte allo stesso processo di ricerca dei fenoli dettero costantemente resultati negativi: resultati ugualmente negativi si ebbero saggiando le fette di bietola sterilizzate e quelle su cui erano state praticate culture di *Penicillium* avviate con spore provenienti da colonie inquinanti ordinarie piastre di gelatina.

Ciò conferma ancora una volta una delle conclusioni cui è giunto B. Gosio, e cioè che non tutte le varietà di *P. glaucum* sono dotate di uguale potere (dal punto di vista pellagrogeno) malgrado che abbiano identici caratteri morfologici. Di recente il dott. Di Pietro ha ribadito tale concetto giungendo sino a stabilire una varietà tossica di *P. glaucum*, distinta da ben definiti caratteri biologici così da essere facilmente diagnosticabile. Ora senza infirmare l'asserzione del Di Pietro, non mi sembra fuor di luogo di accennare ad una interpretazione del diverso comportamento delle varietà di penicillio tossiche (cioè quelle che danno reazione fenolica) e di quelle banali, basata sulla natura sostanzialmente diversa che può offrire il substrato su cui le varietà stesse o razze si caratterizzano. Le forme banali od inattive di penicillio facili ad isolarsi ovunque sono organismi tipicamente saprofitici che limitano la loro azione alla degradazione di sostanze organiche svariate, ma prive di

ogni vitalità: le forme tossiche od attive tipiche si rinvengono invece su organi in cui la vitalità è rallentata ma non spenta, onde l'invasione presuppone una virulenza speciale per parte della crittogama. Il *P. glaucum* che invade le cariossidi di granoturco, le castagne, in via di maturazione, così come il *P. glaucum* che i viticultori cominciano a temere come avversità dell'uva, dimostrano di possedere una non trascurabile attitudine patogenica che ne fa veri e proprî parassiti occasionali di quelle parti di pianta dotate di vitalità rallentata.

Gli studî di patologia vegetale hanno rivelato che mediante adeguati procedimenti si può modificare il comportamento di molte crittogame, così da renderle virulenti ovvero inattive.

Dalle antiche osservazioni di De Bary circa la *Sclerotima Libertiana* e dalle recenti di Laurent, Lepoutre e Van Hall, intorno ai bacteri, si deduce che è relativamente agevole trasformare forme banali in forme virulenti per determinate piante, mediante colture in substrati determinati od in speciali condizioni di ambiente. Tuttavia i caratteri acquisiti — nelle prove sperimentali — non sembrano stabilmente impressi nella funzione protoplasmatica; essi si dimostrano contingenti tanto da attenuarsi e scomparire ove i microrganismi resi virulenti, si coltivino a lungo su substrati inerti.

Può darsi tuttavia che le razze o varietà attive, generatesi naturalmente, conservino più a lungo questo carattere acquisito, cosicchè esse possano facilmente diagnosticarsi, e tale potrebbe essere il caso dei penicilli tossici: come si distinguono quest'ultime dalle forme banali mercè speciali reazioni chimiche e biologiche, così si potrebbero distinguere le forme virulenti o inerti verso le piante ma morfologicamente identiche e reversibili, in base alla diversa natura delle secrezioni diastasiche. Sembra quindi più logico di ammettere l'esistenza non già di *una* varietà tossica, ma bensì di *varietà tossiche* di *P. glaucum*, di varietà o razze, cioè, in cui sia esaltato e facilmente dimostrabile il potere tossico, acquisito in virtù delle condizioni di sviluppo offerte dal substrato su cui le varietà stesse si sono adattate a vivere, in opposizione alle forme banali od inattive in cui questo potere tossico, come l'attitudine patogenica verso le piante è così attenuata, latente, da sottrarsi ai mezzi d'indagine.

I non pochi punti di analogia esistenti tra cariossidi di granoturco e castagne colpite da *Penicillium glaucum*, mi hanno indotto a svolgere succintamente queste poche considerazioni: non oso esprimere alcun giudizio reciso in merito alle eventuali proprietà tossiche di cui possono essere dotate le castagne così alterate, e che potrebbero tradursi con sintomi tali da fare rientrare quell'alimento avariato fra i materiali pellagrogeni. Sarebbe facile a chi ha pratica di simili studî, risolvere questo dubbio e forse una nozione precisa in merito non sarebbe priva d'interesse dal punto di vista sociale: vi sono in Italia 495,794 ettari, investiti a castagneto con un prodotto annuo di circa 6,000,000 di quintali di castagne: così riferisce il Piccioli nella sua recente

monografia sul castagno. Nell'economia domestica di molte popolazioni montane la farina di castagno è l'alimento che sostituisce la polenta delle popolazioni rurali del piano. Neanche in montagna mancano casi di pellagra o almeno manifestazioni patologiche analoghe, che non sempre si possono collegare in modo sicuro con una alimentazione maidica: epperò il definire se e quanta parte spetti eventualmente all'alimentazione con farina di castagne avariate, meriterebbe di richiamare l'attenzione degli igienisti. Giova intanto ricordare l'antico suggerimento di Olivier des Serres e di Duhamel intorno alla convenienza di facilitare la conservazione di questo frutto, mediante l'affumicamento e la sbucciatura, operazioni che potrebbero oggi essere sostituite dall'uso razionale degli essiccatoi, come usasi fare pel granoturco.

CORRISPONDENZA

Ringraziano per le pubblicazioni ricevute:

La R. Accademia delle scienze di Lisbona; la R. Accademia di scienze ed arti di Barcellona; la Società Reale di Londra; la Società geologica di Sydney; il Museo di storia naturale di New York; la Società zoologica di Tokyo; il Corpo degl'ingegneri delle miniere, di Lima; l'Università di Genova; l'Università di St. Louis; l'Osservatorio Harvard di Cambridge Mass.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA
presentate nella seduta del 18 giugno 1905.

Adhémar R. (d'). — Sur une équation aux dérivées partielles du type hyperbolique (Rend. del Circolo Mat. di Palermo, t. XX, 1905). Palermo, 1905. 8°.

Alfani G. — Il disastro d'India segnalato all'Osservatorio Ximeniano (Riv. di Fis. Mat. e Sc. nat. Pavia, anno VI, n. 64). Pavia, 1905. 8°.

Annali dell'Istituto Maragliano per lo studio e la cura della tubercolosi. Anno I, vol. I, nn. 1, 2, 3. Genova, 1904. 8°.

Bassani F. — La Ittiofauna delle argille marnose plistoceniche di Taranto e di Nardò (Terra d'Otranto). Napoli, 1905. f.

Battaglia M. — Alterazioni traumatiche primitive della cellula nervosa (Annali di Medicina Navale. Anno XI, vol. I, fasc. III). Roma, 1905. 8°.

Cerulli-Irelli S. — Sopra i molluschi fossili del Monte Mario presso Roma. Roma, 1905. 8°.

Fritsche H. — Die Jährliche und Tägliche Periode der Erdmagnetischen Elemente. Riga, 1905. 8°.

Gangoiti P. L. — Las differentes corrientes de la atmosfera en el cielo de la Habana. Diciembre 1904. Habana, 1904. 8°.

Cangoiti L. y Del Monte E. — Perturbación ciclónica Octubre 10-20 1904. Rectificacion Habana, marzo 1905. Habana, 1905. 8°.

Huygens Ch. — Oeuvres complètes publiées per la société Hollandaise des Sciences. La Haye, 1905. 4°.

Lacroix A. — La montagne Pélée et ses eruptions (Acad. des Sciences). Paris, 1904. 4°.

Laguerre. — Oeuvres publiées sous les auspices de l'Acad. des Sciences par MM. Ch. Hermite, H. Poincaré et E. Rouché, t. I, Algèbre etc.; t. II, Géométrie. Paris, 1898-1905. 8°.

Lebon E. — Géométrie descriptive et Géométrie cotée, conforme aux Programmes du 31 Mai 1902 pour l'enseign. second. Paris, s. a. 8°.

— Sur les caractères de divisibilité (L'Enseignement math., Methodologie etc. VII année, 15 Mai, 1905). Paris, 1905. 8°.

Lockyer N. and Baxandall F. E. — On the stellar Line near λ 4686 (Proc. of the R. Soc. vol. 74). London, s. a. 8°.

— The Arc Spectrum of Scandium and its Relation to Celestial Spectra (Proc. of the R. Soc., vol. 74). London, s. a. 8°.

Lustig A. — Trattato di Patologia generale. 2ª ed. vol. I. Milano, 1905. 8°.

Montessus de Ballore (R. de) — Sur les fractions continues algébriques (Rend. del Circ. matem. di Palermo, t. XIX, 1905). Palermo, 1905. 8°.

Nansen F. — The Norwegian North Polar Expedition 1893-1896. Scientific Results, vol. VI. Christianie etc. 1905. 4°.

Palazzo Luigi. — Il Congresso internazionale di aerostazione scientifica a Pietroburgo (Bollett. della Soc. Aeronautica Italiana. Nⁱ 5-6, 1904 e 1-4, 1905). Roma, 1905. 4°.

Palazzo L. e Grablovitz G. — La seconda conferenza sismologica internazionale tenuta a Strasburgo nel luglio 1903. Modena, 1904. 8°.

Pascal E. — Le varie forme delle curve storte di 6° ordine, intersezioni complete di quadriche e cubiche (Rend. del R. Ist. Lomb. di sc. e lett., Serie II, vol. XXXVIII, 1905). Milano, 1905. 8°.

Pflüger E. — Ein Beitrag zur Frage nach dem Ursprung des im Pankreas-Diabetes ausgeschiedenen Zuckers (Physiol. Laboratorium in Bonn.) Bonn, 1905. 8°.

Report on the Geodetic Survey of South-Africa executed by Lieut.-Col. Morris. in the years 1883-92, under the direction of David-Gill. Cape Town, 1896. 4°.

Rosenbusch H. — Mikroskopische Physiographie der Mineralien und Gesteine. Ein Hülfsbuch bei mikroskopischen Gesteinsstudien. Bd. 1. Zweite Hälfte: Die petrographisch wichtigen Mineralien. Spezieller Teil. Stuttgart, 1905. 8°.

Saccardo P. A. — Sylloge fungerum omnium hucusque cognitorum. Vol. XVII. Suppl. Univ. Pars VI. Patavii, 1905. 8°.

Taramelli T. e Baratta M. — L'acquedotto pugliese, le frane ed i terremoti. Voghera, 1905. 8°.

Thoulet J. — Mémoires océanographiques (Prémière série) (fasc. XXIX des Resultats des Campagnes scientifiques accomplies sur son yacht par le Prince Albert Ier. Monaco, 1905. 8°.

Verschaffel (*et autres*). — Observations faites au Cerele méridien en 1899 et 1900 (Inst. de France — Observatoire d'Abbadia). Abbadia, 1904. 4°.

DISSERTAZIONI ACCADEMICHE

DELLE UNIVERSITÀ DI ERLANGEN, STRASSBURG.

ERLANGEN.

Amberger C. — Ueber kolloidale Metalle der Platingruppe. Erlangen, 1904. 8°.

Amberger K. — Synthetische Versuche zur Darstellung der Diamidostilbendicarbonsäuren. Erlangen, 1904. 8°.

Amson E. — Ueber eine zwei-zweideutige Punktverwandtschaft der Ebene und eine ein-eindeutige, welche mit ihr in Zusammenhang steht. München, 1904. 8°.

Arnold V. — Ueber Scoliosis ischiadica. Erlangen, 1903. 8°.

Bartels R. — Ein Fall von Aneurysma der Casotis interna destra im Sinus cavernosus mit doppelseitiger Stauungspapille. Würzburg, 1903. 8°.

Beecker A. — Die Nasenregion des Amniotenkopfes. Leipzig, 1903. 8°.

Birk S. — Ueber den Einfluss von Kreosot, Jodoform, Salol, Chinain, Chlorcalcium, und Chlormagnesium auf die Magenverdauung. Erlangen, 1904. 8°.

Brachmann O. — Zur Kasuistik der Sarkome des Rektum. Erlangen, 1903. 8°.

Brokschmidt O. — Morphologische, anatomische und biologische Untersuchungen über Hottonia palustris. Erlangen, 1904. 8°.

Brunco C. — Zwei Fälle von linksseitiger interstitieller Hernie beim Weib. Nürnberg, 1904. 8°.

Dietrich J. — Der Gebärmutterkrebs und seine Metastasen besonders im Peritonaeum. Erlangen, 1904. 8°.

Doerfler W. — Ein Fall von traumatischer Brown-Séquard'scher Lähmung, mit seinen Complicationen. Biberach, a. R. 8°.

Dorschky K. — Ueber Konstitution und Derivate der Orseblinsäure. Ein Beitrag zur Kenntnis der Lakmusfarbstoffe. Erlangen, 1904. 8°.

Eberlein L. — Beiträge zur anatomischen Charakteristik der Lythraceen. Erlangen, 1904. 8°.

Eisenach H. — Ueber die Konstitution der beiden Modifikationen des α-Ortho-

Nitrosoresorcinmono-Äthyl äthers und α-Orto-Nitrosoresorcinmono Methyl äthers. Erlangen, 1904. 8°.

Engels O. — Ueber die Einwirkung von Amidosulfonsäure auf *p*-Xylidin und as-m-Xylidin. Erlangen, 1903 8.

Fehn H. — Ueber heterobicyclische Verbindungen und Hydrazone von Dithiokohlensäureestern. Erlangen, 1904. 8°.

Fiedler H. — Ein seltener Fall von polypösem Magenkarzinom. Erlangen, 1903. 8°.

Frickhinger E. — Die Gefässpflanzen des Rieses. Ein Beitrag zur pflanzengeographischen Durchforschung Süddeutschlands. Nördlingen, 1904. 8°.

Gminder C. — Ueber eine kleine Puerperalfieber-Epidemie in der Universitäts-Frauenklinik zu Erlangen. Erlangen, 1904. 8°.

Haffner A. — Untersuchungen über die physiologischen Verkalkungen der Placenta. Erlangen, 1904. 8°.

Härter A. — Zwei Fälle von perforierender Tuberkulose an den platten Schädelknochen. Erlangen, 1903. 8°.

Heineke A. — Zur pathologischen Anatomie und Klinik der Kompression des Rückenmarks bei Karies der Wirbelsäule. Erlangen, 1903. 8°.

Hoffmann E. — Untersuchung über die chemische Natur des Ferrum oxydatum saccharatum solubile. Regensburg, 1904. 8°.

Hönighaus J. — Ueber die operative Entfernung von Gellensteinen aus dem Ductus choledochus (Choledochotomie). Münster i. W., 8°.

Hummel L. — Möller-Barlow'sche Krankheit. Erlangen, 1903. 8°.

Jahn A. — Darminvagination und ihre chirurgische Behandlung. Erlangen, 1904. 8°.

James J. — Die Abraham-Lemoinesche Methode zur Messung sehr kleiner Zeitintervalle und ihre Anwendung zur Bestimmung der Richtung und Geschwindigkeit der Entladung in Entladungsröhren. Erlangen, 1904. 8°.

Jamin F. — Experimentelle Untersuchungen zur Lehre von der Atrophie gelähmter Muskeln. Jena, 1904. 8°.

Katagiri. — Ueber Puerperal-Eklampsia mit besonderer Berücksichtigung der Nieren- und Leberveränderungen. Erlangen, 1904. 8°.

Knöll K. — Zur Kausistik und operativen Behandlung der Aneurysmen der unteren Extremitäten. Erlangen, 1903. 8°.

Knös R. — Anatomische Untersuchungen über die Blattspreite der einheimischen Farne. s. l. et a. 8°.

Krebser H. — Ueber die Resultate der Entfernung maligner Ovarieltumoren. Stuttgart, 1904. 8°.

Koelling B. — Ein Fall von aputrider Nekrose des Lungengewebes. Erlangen, 1903. 8°.

Kühn A. — Ueber des Verhalten der Gruppierung N-C-N gegen Acylierungsmittel. Erlangen, 1904. 8°.

Kunstmann A. E. G. T. — Ueber Peritonitis tuberculosa und deren operative Behandlung. Erlangen, 1903. 8°.

Kurozawa K. — Ueber den Einfluss verschiedener Ernährungsweise auf die Grösse der Eiweissausscheidung bei chronischer Nephritis. Erlangen, 1903. 8°.

Laarmann A. — Eine Prüfung über das Eintreten des Gärtner'-schen « Venenphänomens » bei Gesunden und bei Kranken mit Kreislaufstörungen. s. l. et a. 8°.

Lohmann J. — Versuche zur Darstellung des Nitroxylchlorids. Beiträge zur Kenntnis des Selens. Erlangen, 1904. 8°.

Lübben. — Ueber einen Fall von Papillomen in einem Fistelgange mit sekundärer karzinomatöser Entartung. Erlangen, 1904. 8°.

Lubowski A. — Zur Geschichte der Fiebertheorien. Erlangen, 1903. 8°.

Mayr J. — Ueber die Beziehungen der Skoliose zur Lungentuberkulose. Erlangen, 1904. 8°.

Meiner W. — Ueber Pubertätsalbuminurie. Königsberg, 1904. 8°.

Metz A. — Anatomie der Laubblätter der Celastrineen mit besonderer Berücksichtigung des Vorkommens von Hautschuk. Jena, 1903. 8°.

Metzger F. — I. Zur Kenntnis der Reduktion der Ketone. II. Ueber ein Einwirkungsprodukt von Schwefelkohlenstoff und Aetzkali auf Dibenzylketon. München, 1904. 8°.

Michel F. — Ueber Dithiocarbamate sekundärer aromatischer Basen und über eine Verbindung des Formaldehyds mit dem Indigo. Erlangen, 1903. 8°.

Mouson J. G. — Ein Beitrag zur Kenntnis der Benzimidazole. Erlangen, 1904. 8°.

Neischl A. — Die Höhlen der fränkischen Schweiz und ihre Bedeutung für die Entstehung der dortigen Täler. Erlangen, 1903. 8°.

Niederschulte G. — Ueber den Dampfdruck fester Körper. Braunschweig, 1903. 8°.

Oberhofer M. — Ein seltener Fall von Leberruptur. Erlangen, 1903. 8°.

Opfermann E. — Beitrag zur Kenntniss der Semicarbazide-Einwirkung von Formaldehyd auf Thioharnstoffe. Erlangen, 1904. 8°.

Peiser G. — Beitrag zur Kenntnis der in den Kalkschiefern von Solnhafen auftretenden Gattung Eryon und ihrer Beziehungen zur verwandten recenten Tiefseekrebsen. Erlangen, 1904. 8°.

Poeschel O. — Ein Fall von Verschluss der Vena cava superior. Erlangen, 1903. 8°.

Pott O. — Zur Prognose der Hernien-Radikaloperation. Leipzig, 1903. 8°.

Ratz H. — Therapeutische Urtersuchungen über Glykosal. Erlangen, 1903. 8°.

Reichard H. — Radikaloperation bei doppelseitigem Leisten- und Sckenkelbruch. Erlangen, 1904. 8°.

Reinhardt W. — Ueber einige neue Abkömmlinge des Nitrotoluidins vom Schmelzpunkte 107°. Berlin, 1904. 8°.

Rein F. O. — Anatomischer Befund bei einem Fall von Tabes dorsalis mit progressiver Muskelatrophie. Leipzig, s. a. 8°.

Resenscheck F. — I. Beiträge zur Kenntniss des Tellurs. II. Zur Kenntniss des kolloïdalen Goldes. Erlangen, 1904. 8°.

Ruge C. — Ueber die puerperale Blase und die puerperale Ischurie. Berlin, 1904. 8°.

Ruge H. — Ueber einen Fall von mächtiger retroperitonealer Dermoidcyste beim Manne. Jena, 1903. 8°.

Scheidemandel E. — Ein Fall von primären Sarcom der Leber. Nürnberg. 1903. 8°.

Schwarztrauber J. — Kloake und Phallus des Schafes und Schweines. Leipzig, 1903. 8°.

Seltsam A. — Untersuchungen über die physikalisch-chemischen Eigenschaften und physiologischen Wirkungen der Salze der Alkalien und Erdalkalien. Erlangen, 1903. 8°.

Seyler G. — Ueber die Erhaltung der Krümmungslinien bei Orthogonal-Projektion. Passau, 1903. 8°.

Simon L. — Eine Fall von entzündlichem Papillom. Mannheim, 1904. 8°.

Specht K. — Ueber das Verhalten der Temperatur und des Pulses vor und nach Körperbewegung bei Gesunden und Kranken. Erlangen, 1904. 8°.

Strunz M. — Klinischer Beitrag zur Lehre von der Spina bifide. Erlangen, 1903. 8°.

Tölle F. — Ueber Sehschärfe und deren Bestimmung. Erlangen, 1904. 8°.

Ubber J. — Beitrag zur Kenntnis der Pyridazine. Erlangen, 1903. 8°.

Vahle H. — Ein Fall von Mammakarzinom beim Manne. Erlangen, 1904. 8°.

Veiel O. — Ueber Benzimidazole und deren Spaltungsprodukte. Erlangen, 1904. 8°.

Vix K. — Zur Lehre über die Aortenaneurysmen. Erlangen, 1904. 8°.

Voss F. — Ueber colloidale Silbersalze. Erlangen, 1903. 8°.

Votsch W. — Neue systematisch-anatomische Untersuchungen von Blatt und Achse der Theophrastaceen. Leipzig, 1903. 8°.

Wachtel F. — Ueber Taubstummheit in ihrer Beziehung zum Unterricht der Taubstummen. Erlangen, 1903. 8°.

Warsow G. — Systematisch-anatomische Untersuchungen des Blattes bei der Gattung Acer mit besonderer Berucksichtigung der Milchsaftelemente. Jena, 1903. 8°.

Wille O. — Ueber einen Fall von Karzinom der weiblichen Genitalien im Anschluss en jahrelanges Tragen eines vernachlässigten Pessars. Erlangen, 1903. 8°.

Wittmann O. — Studien über den Abbau des Solanidins. München, 1904. 8°.

Wollner G. — Zur Kasuistik der Leberabscesse im Anschluss an Perityphlitis. Fuerth, 1903. 8°.

Zander E. — Der Stilplan des männlichen Genitalapporates der Hexapoden. Erlangen, 1903. 8°.

STRASSBURG.

Abel W. — Die Torsion des Samenstranges. Strassburg, 1904. 8°.

Anacker H. — Ein Fall von Weiblicher Epispadie. Strassburg, 1903. 8°.

Arnold A. — Stereochemische Studien. Strassburg, 1904. 8°.

Bade F. — Ueber die Kondensation von Methylsalicylaldehyd mit Glycocoll. Strassburg, 1904. 8°.

Bauer D. — Ueber den Teilungskörper der elliptischen Funktionen mit singulärem Modul und die zugehörigen Klassenkorper. Strassbur, 1903, 8°

Béna M. — Die Bedeutung der « Michaelischen Raute » in der Geburtshülfe. Strassburg, 1903. 8°.

Berger C. — Ueber die Operationsresultate der mit inneren Augenkrankheiten komplizierten Cataracte. Strassburg, 1904, 8°.

Bergmann G. (*von*). — Die Ueberführung von Cystin in Taurin im tierischen Organismus. Braunschweig, 1903. 8°.

Blaumeyer K. Ueber die Aetiologie des Scorbuts. Strassburg, 1904. 8°.

Bloch Hein. — Beitrag zur Bakterienflora der Strassburger Wasserleitung. Strassburg, 1903. 8°.

Bloch Her. — Ueber Manuelle Placentarlösung bei Recht und frühzeitigen Geburten Casuistik aus der Strassburger Geburtshulflichen Klinick und Poliklinik von 1898-1902. Strassbdrg, 1902. 8°.

Blumenthal F. — Zur Lehre von der Assimilationsgrenze der Zuckerarten. Strassburg, 1903. 8°.

Callmann F. W. — Die modificationen der Geburtszange (vom Jahre 1554-1853) in ihren Haupttypen dargestellt an der Hand der Sammlung der Strassburger Kebammenschule. Strassburg, 1903. 8°.

Doganoff A. M. — Die Erfolge der letzten 1000 Ovariotomien an der Universitäts-Frauenklinik zu Strassburg. Strassburg, 1905. 8°.

Dorr P. — Ein Fall von marantischer Hirnsinus-Thrombose. Strassburg, 1903. 8°.

Dreist C. — Ueber Ligatur und Kompression der Arteria iliaca communis. Leipzig, 1903. 8°.

Dreyfus G. — Fibroma molluscum der kleinen Schamlippe. Strassburg, 1903. 8°.

Emanuel G. — Ueber die Wirkung der Labyrinthe und des Thalamus Opticus auf die Zugcurve des Frosches. Bonn, 1904. 8°.

Engel F. — Ueber die Dauererfolge der Glaucomoperationen. Berlin, 1905. 8°.

Federlin L. — Ein Fall von Endothelioma ovarii (Hämangiosarkom) mit Metastasen in Lymphdrüsen und Uterus. Leipzig, 1903. 8°.

Gässler E. — Ueber senär cyklische Korrelationen in der Ebene und im Raume. Strassburg, 1904. 8°.

Giese O. — Ueber Condensationsproducte des Δ 1, 4 Dihydroterephtalsäuredimethylesters. Strassburg, 1903. 8°.

Guri P. — Die bisher beim Rheumatismus articulorum acutus erhobenen bakteriologischen Befunde. Strassburg, 1903. 8°.

Hamm A. — Gibt es eine physiologische puerperale Bradycardie? Strassburg, 1903. 8°.

Hannig W. — 17 Fälle von Kranioklasie mit dem Fehling'schen Kephalotrypthelktor und 2 Fälle von Extraktion mit dem Segond'schen Korkzieher. Strassburg, 1904. 8°.

Hermann E. — Ueber die Bakteriologie der Nephritis nach akuten Infektionskrankheiten. Strassburg, 1903. 8°.

Hirsch R. — Ein Beitrag zur Lekre von der Glykolyse. Strassburg, 1903. 8°.

Isaac S. — Ueber das Auftreten von Purinbasen bei der Autolyse. Strassburg, 1904. 8°.

Kehr F. — Die Amblyopie aus Nichtgebrauch und ihre Beziehung zum Strabismus. Strassburg, 1904. 8°.

Kempff F. — Zur Biologie des B. Paratyphi A. Strassburg, 1903. 8°.

Kilb G. — Geteilter oder nichtgeteilter Unterricht und Beginn der Schule. Strassburg, 1904. 8°.

Klapperbein T. — Zwei Fälle von Schwangerschaft, kompliziert durch vitium cordis und Genitaltumor. Strassburg, 1903. 8°.

Kleibömer C. — Beiträge zur Lehre von der Extrauteringravidität. Strassburg, 1904. 8°.

Klinger P. — Ueber neuere Methoden zum Nachweise des Typhusbazillus in den Darmentleerungen. Strassburg, 1904. 8°.

Klose H. — Ueber den Scharlach der Kinder mit besonderer Berücksichtigung des Fiebers. Strassburg, 1903. 8°.

Krause R. — Ueber senär cyklische Kollineationen im Raume. Strassburg, 1903. 8°.

Krencker E. — Ueber Baktericidie von Bakterienfiltraten. Strassburg, 1903. 8°.

Kreuz I. — Ueber Aneurysma arterioso-venosum des Unterschenkels. Strassburg, 1904. 8°.

Lammers H. A. M. M. — Zur Frage der Entstehung des Protomontoriums während der Fötalperiode. Strassburg, 1904. 8°.

Loose G. — Ueber Retropharyngealabscesse. Strassburg, 1904. 8°.

Lötzbeyer P. — Ueber die Galois'sche Gruppe des Apollonischen Problems in der Ebene und im Raum.

Magnus-Alsleben E. — Adenomyome des Pylorus. Berlin, 1905. 8°.

Mann A. — Mitteilungen über das Stillgeschäft aus der Universitäts-Frauenklinik zu Strassburg i. Els. Strassburg, 1904. 8°.

Müller C. — Pityriasis versicolor und Microsporon furfur. Strussburg, 1903. 8°.

Ohl A. — Ueber die Condensation der Hydromuconsäure mit Benzaldehyd unter Mitwirkung von Essigsäureanhydrid. Strassburg, 1903. 8°.

Papalexi N. — Ein Dynamometer für schnelle elektrische Schwingungen, Theorie und Versuche. Leipzig, 1904. 8°.

Pintus W. — Opticusatrophie als Frühsymptom von Paralyse. Strassburg, 1904. 8°.

Profé A. — Ueber die bei operativer Behandlung von Hirntumoren auftretenden Hirnhernien. Stuttgart, 1903. 4°.

Reckhaus H. — Ueber das räumliche Sechseck. Strassburg, 1904. 8°.

Reh A. — Ueber das Verhalten der Reflexe bei Hirntumoren. Berlin, 1904. 8°.

Rendenbach K. — Ueber einen seltenen Fall von Fibrosarcom des Ovariums. Strassburg, 1903. 8.

Rieber R. — Ueber vier Elemente der Ebene, von denen je drei das vierte und zugleich eine Parabel bestimmen. Strassburg, 1904. 8°.

Rosenstiel E. — Ueber die differentialdiagnostische Bedeutung der Blutungskurven für Tubarschwangerschaft und Pyosalpinx. Strassburg, 1903. 8°.

Rumpler O. — Der gegenwärtige Stand der Lehre der chirurgischen Behandlung der Nierenentzündung. Strassburg, 1903. 8°.

Samuel M. — Ueber die Neueren Behandlungsmethoden der Eklampsie. Strassburg, 1904. 8°.

Schambacher A. — Ueber die Persistenz von Drüsenkanälen in der Thymus und ihre Beziehung zur Entstehung der Hassallschen Körperchen. Berlin, 1903. 8°.

Schmidt Th. — Die Leucocytose und ihre Verwertbarkeit bei gynäkolog. Erkrankungen. Strassburg, 1904. 8°.

Schubert W. — Ueber Malariafieber in den Tropen. Strassburg, 1904. 8°.

Schueller A. — Mehrere Fälle von Ichthyosis palmaris et plantaris (Keratoma palmare et plantare hereditarium). Strassburg, 1903. 8°.

Schulz-Bannehr L. — Zur Invarianten- und Funktionentheorie einer speciellen Curve 4. Ordnung. Strassburg, 1904. 8°.

Schwarzschild M. — Ueber die Wirkungsweise des Trypsins. Braunschweig, 1904. 8°.

Spiegel G. — Ein Fall von Uebergangsform zwischen spastischer Spinalparalyse und amyotrophischer Lateralsklerose. Strassburg, 1904. 8°.

Sporberg O. — Staphylococcus als Erreger von pleuritischen Ergüssen. Strassburg, 1903. 8°.

Stadel F. — Die Verbreitung des Schmutzes in den Wohnungen. Strassburg, 1903. 8°.

Steffens W. — Fälle von vorzeitiger Lösung der normal sitzenden Placenta. Strassburg, 1904. 8°.

Vogel W. — Bericht über die von April 1894 bis August 1901 in der Strassburger Frauenklinik ausgeführten Prolaps-Operationen. Strassburg, 1904. 8.°.

Wedemann W. — Ueber Dibromdicyanhydrochinon, Phenylangelicalacton u. Isoctenlacton. Strassburg, 1903. 8°.

Wolf E. H. — Versuche über das Verhalten permanenter Stahlmagnete bei Drillung. Kehl, 1904. 8°.

V. C.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª TRANSUNTI.
2ª MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matem[illegible]*
Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, sto[illegible]*
Vol. I-XIII.

Serie 4ª — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. I-X.

Serie 5ª — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
Vol. I-XIV. (1892-1905). Fasc 1°, 2° sem.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. I-XIV. (1892-1905). Fasc. 1°-4°.
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
Vol. I-IV. Vol. V. Fasc. 1°-6°.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. I-XI.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*
ULRICO HOEPLI. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 2 luglio 1905.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Battelli e *Stefanini*. Sulla natura della pressione osmotica . . . . . Pag. 3
Stefanini. Acumetro telefonico a solenoide neutro (pres. dal Corrisp. *Battelli*) . . . . » 15
Chella. Su di un apparecchio per la misura assoluta del coefficiente di attrito interno dei gas (pres. *Id.*) . . . . . » 23
Plancher e *Carrasco*. Sul β- etilindolo e sulla α-etiliden$\beta.\beta$.N-trietilindolina (pres. dal Socio *Ciamician*) . . . . . » 31
Id. e *Piccinini*. Sulle combinazioni della β-fenilidrossilammina colle aldeidi aromatiche (pres. *Id.*) . . . . . » 36
Padoa. Osservazioni sulla pretesa radioattività dell'acqua ossigenata (pres. *Id.*) . . . . » 43
Peglion. Alterazioni delle castagne, cagionate da Penicillium glaucum (pres. dal Corrisp. *Cuboni*) . . . . . » 45

CORRISPONDENZA

Corrispondenza relativa al cambio degli Atti . . . . . » 48
Bullettino bibliografico . . . . . » »

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Pubblicazione bimensile. *Roma 16 luglio 1905.* **N. 2.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XIV.° — Fascicolo 2°

2° SEMESTRE.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 16 luglio 1905.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1905

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei: qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 16 luglio 1905.

Matematica. — *Sulle formole generali di addizione delle funzioni ϑ di più argomenti.* Nota del Corrispondente ALFREDO CAPELLI.

Col presente scritto mi propongo di mostrare come quegli stessi principii dei quali mi sono servito nel mio precedente lavoro [1] sulle formole di addizione delle funzioni ϑ di una variabile, si possano estendere in modo da risolvere la questione dell'arbitrarietà delle caratteristiche anche per le formole generali di addizione delle funzioni ϑ con un numero qualunque p di argomenti.

Per $p > 1$, le formole che si è soliti di abbracciare sotto il titolo generico di *formole di addizione*, presentano una grande varietà di tipi dei quali non si può ancora avere un concetto adeguato nel caso però semplice di $p = 1$; giacchè soltanto per $p > 1$ incomincia a manifestarsi l'importanza fondamentale che ha in questa teoria la nozione di *gruppi* di caratteristiche. Malgrado ciò, accade per queste formole, come per quelle relative al caso $p = 1$, che esse hanno il loro centro o, meglio, il loro naturale punto di partenza in un'unica formola generale dalla quale si possono dedurre con procedimenti relativamente semplici i tanti e bei risultati ottenuti, negli ultimi cinquant'anni, nel campo delle formole di addizione; risultati che si collegano ai nomi di Göpel e Rosenhain ($p = 2$), di H. St. Smith, Prym, Nöther, Frobenius, ecc. Questo fatto è stato messo in evidenza specialmente dal Prym, il quale propose di dare a questa formola il nome

[1] *Sull'arbitrarietà delle caratteristiche nelle formole di addizione delle funzioni ϑ di una variabile* (Rendiconti dei Lincei, 1° semestre 1905, pag. 477, Nota presentata nella seduta del 2 aprile).

di *formola fondamentale di Riemann* in base ad una comunicazione che egli aveva avuto dal grande matematico nel 1865.

La considerazione di questo fatto non poteva non semplificare notevolmente il còmpito che io mi era proposto; quello cioè di ricercare se e fino a qual punto le formole più generali di addizione, date finora, precisamente come la formola fondamentale di Riemann, soltanto per valori razionali degli elementi delle caratteristiche, potessero estendersi anche a valori reali od imaginarî qualisivogliono dei medesimi. Mi era infatti sembrato assai probabile che la risoluzione della questione per la formola fondamentale di Riemann dovesse virtualmente contenere anche la risoluzione della questione stessa per tutte le più importanti formole di addizione fin qui date, in quanto esse si possano dedurre dalla formola di Riemann con procedimenti che non dipendano dalla speciale natura delle caratteristiche fondamentali.

Nel § III di questo scritto ho dato appunto due diverse estensioni della formola fondamentale di Riemann. La prima (formola (III)) si riferisce al caso in cui le caratteristiche fondamentali

$$\begin{bmatrix} \gamma' \\ g' \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} \gamma'' \\ g'' \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} \gamma''' \\ g''' \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} \gamma^{\mathrm{IV}} \\ g^{\mathrm{IV}} \end{bmatrix}$$

che definiscono il prodotto fondamentale

$$\vartheta\begin{bmatrix} \gamma' \\ g' \end{bmatrix}((z')) \,.\, \vartheta\begin{bmatrix} \gamma'' \\ g'' \end{bmatrix}((z'')) \,.\, \vartheta\begin{bmatrix} \gamma''' \\ g''' \end{bmatrix}((z''')) \,.\, \vartheta\begin{bmatrix} \gamma^{\mathrm{IV}} \\ g^{\mathrm{IV}} \end{bmatrix}((z^{\mathrm{IV}}))$$

si compongono di elementi del tutto arbitrarî, cioè reali od imaginarî qualisivogliano. Nella seconda (formola (III)') le dette caratteristiche si suppongono assoggettate alla sola restrizione che le semi-somme:

$$\tfrac{1}{2}(\gamma'_\mu + \gamma''_\mu + \gamma'''_\mu + \gamma^{\mathrm{IV}}_\mu)\ ,\ \tfrac{1}{2}(g'_\mu + g''_\mu + g'''_\mu + g^{\mathrm{IV}}_\mu)\,; \quad \mu = 1\,,2\,,\ldots,p$$

siano dei numeri interi. È notevole il fatto, da me già rilevato per $p = 1$, che questa sola restrizione è già sufficiente a dare alla formola il suo massimo grado di semplicità, cioè precisamente quella stessa *forma* che si otterrebbe supponendo interi tutti i singoli elementi

$$\gamma^{(\varrho)}_\mu\ ,\ g^{(\varrho)}_\mu\,; \qquad \varrho = 1\,,2\,,3\,,4\,;\, \mu = 1\,,2\,,\ldots.\, p\,.$$

Credo anche utile richiamare l'attenzione sul fatto che il passaggio dalla prima alla seconda formola si può effettuare mediante uno scambio letterale semplicissimo; giacchè è prevedibile che con questo stesso scambio si possa poi passare da qualunque formola di addizione, relativa al primo caso, alla corrispondente formola relativa al secondo.

Nel § IV ho dedotto dalla formola fondamentale quelle formole generali di addizione, ciascuna delle quali è individuata da uno speciale *gruppo*

di caratteristiche, che si possono in qualche modo riguardare come l'estensione a p argomenti della formola fondamentale di Jacobi. La deduzione è fatta con procedimenti analoghi a procedimenti già ben noti per la deduzione di questi tipi di formole dalla formola fondamentale di Riemann nel caso di caratteristiche ad elementi interi [1]. L'esempio di queste formole, da me date così per il primo (formola (IV)), come per il secondo (formola (IV)') dei due casi sopra menzionati, penso possa essere sufficiente a generare in chi legge la convinzione che anche gli altri tipi di formole di addizione per p argomenti si possano dedurre dalle formole fondamentali (III) o (III)' con procedimenti simili a quelli che già sono stati escogitati per il caso di caratteristiche ad elementi interi.

I.

1. Sia definita la funzione

$$\vartheta\begin{bmatrix}\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_p\\ g_1, g_2, \ldots, g_p\end{bmatrix}(z_1, z_2, \ldots, z_p) \equiv \vartheta\begin{bmatrix}\gamma\\ g\end{bmatrix}((z))$$

di argomenti $z_1, z_2, \ldots, z_p$ colla *caratteristica*

$$\begin{bmatrix}\gamma_1, \ldots, \gamma_p\\ g_1, \ldots, g_p\end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix}\gamma\\ g\end{bmatrix},$$

le γ e g essendo numeri reali od imaginarî qualisivogliano, mediante la formola:

$$(1)\quad \vartheta\begin{bmatrix}\gamma\\ g\end{bmatrix}((z)) = \sum_{n_1,\ldots,n_p}^{-\infty,\ldots,+\infty} e^{\pi i \sum\limits_{\mu,\mu'}^{1,\ldots,p} \omega_{\mu\mu'}\left(n_\mu+\frac{\gamma_\mu}{2}\right)\left(n_{\mu'}+\frac{\gamma_{\mu'}}{2}\right)+2\pi i \sum\limits_{\mu=1}^{\mu=p}\left(n_\mu+\frac{\gamma_\mu}{2}\right)\left(z_\mu+\frac{g_\mu}{2}\right)}$$

Noi partiremo dalla relazione [2]:

$$(\mathrm{I})\qquad 2^p \prod_{\rho=1}^{\rho=4} \vartheta\begin{bmatrix}\gamma_1^{(\rho)}, \ldots, \gamma_p^{(\rho)}\\ g_1^{(\rho)}, \ldots, g_p^{(\rho)}\end{bmatrix}(z_1^{(\rho)}, \ldots, z_p^{(\rho)}) =$$

$$\sum_{(\varepsilon),(\eta)}^{0,1} e^{\pi i \sum\limits_{\mu=1}^{\mu=p}(\sigma_\mu+\varepsilon_\mu)\eta_\mu} \prod_{\rho=1}^{\rho=4} \vartheta\begin{bmatrix}\gamma_1^{(\rho)}-\sigma_1+\varepsilon_1, \ldots, \gamma_p^{(\rho)}-\sigma_p+\varepsilon_p\\ g_1^{(\rho)}-s_1+\eta_1, \ldots, g_p^{(\rho)}-s_p+\eta_p\end{bmatrix}((\bar{z}^{(\rho)}))$$

[1] Cfr. p. es. Krazer, *Lehrbuch der Thetafunktionen* (Leipzig, Teubner, 1904), pagg. 308-309.

[2] Questa formola è stata data per la prima volta da H. St. Smith (*Note on the formula for the multiplication of four Theta Functions.* Proceedings of the London Math. Soc. Vol. 10°, 1879) nel presupposto che gli elementi delle caratteristiche siano *numeri interi*. Che questa restrizione non sia necessaria, l'ho già fatto rilevare, pel caso di $p = 1$,

nella quale le $\gamma_\mu^{(\rho)}$, $g_\mu^{(\rho)}$ $(\rho = 1, 2, 3, 4\ ;\ \mu = 1, 2, \ldots, p)$ sono dei numeri reali od immaginarî affatto arbitrarî e dove

$$
(A)\quad
\begin{aligned}
\bar{z}'_\mu &= \tfrac{1}{2}(\ \ z'_\mu - z''_\mu - z'''_\mu - z^{IV}_\mu) \\
\bar{z}''_\mu &= \tfrac{1}{2}(-z'_\mu + z''_\mu - z'''_\mu - z^{IV}_\mu) \\
\bar{z}'''_\mu &= \tfrac{1}{2}(-z'_\mu - z''_\mu + z'''_\mu - z^{IV}_\mu) \\
\bar{z}^{IV}_\mu &= \tfrac{1}{2}(-z'_\mu - z''_\mu - z'''_\mu + z^{IV}_\mu)
\end{aligned}
\qquad
\begin{aligned}
\sigma_\mu &= \tfrac{1}{2}(\gamma'_\mu + \gamma''_\mu + \gamma'''_\mu + \gamma^{IV}_\mu) \\
s_\mu &= \tfrac{1}{2}(g'_\mu + g''_\mu + g'''_\mu + g^{IV}_\mu) \\
&(\mu = 1, 2, \ldots, p)
\end{aligned}
$$

In questa formola con

$$\sum_{(\varepsilon),(\eta)}^{0,1}$$

abbreviazione del simbolo

$$\sum_{\varepsilon_1,\ldots,\varepsilon_p}^{0,1} \ \sum_{\eta_1,\ldots,\eta_p}^{0,1}$$

si vuol significare che la sommatoria va estesa a tutti i 2^{2p} sistemi

$$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots, \varepsilon_p\ ;\ \eta_1, \eta_2, \ldots, \eta_p$$

nei quali le ε, η possono ricevere i valori $0, 1$; od anche, che è poi la stessa cosa [1], a tutte quelle caratteristiche ad elementi *interi*:

$$\begin{bmatrix} \varepsilon \\ \eta \end{bmatrix}$$

che sono distinte fra loro (mod. 2).

2. Se poniamo per maggior comodità di scrittura:

$$
(2)\quad
\begin{aligned}
\prod_{\rho=1}^{\rho=4} \vartheta \begin{bmatrix} \gamma^{(\rho)} \\ g^{(\rho)} \end{bmatrix} ((z^{(\rho)})) &= \left[\begin{pmatrix} \gamma \\ g \end{pmatrix}\right] \\
\prod_{\rho=1}^{\rho=4} \vartheta \begin{bmatrix} \gamma^{(\rho)} \\ g^{(\rho)} \end{bmatrix} ((\bar{z}^{(\rho)})) &= \left[\begin{pmatrix} \gamma \\ g \end{pmatrix}\right]'
\end{aligned}
$$

---

nella mia Nota: *Sulle relazioni algebriche fra le funzioni ϑ di una variabile* (Rendiconti dei Lincei, 1° semestre 1902, pag. 255) nella quale sono giunto a questa formola per altra via, deducendola dalla formola fondamentale di Jacobi. Non ho stimato necessario di trattenermi qui a dimostrare la stessa cosa per $p > 1$, giacchè ciò risulta anche dallo stesso procedimento dimostrativo indicato dallo Smith, salvo qualche modificazione di indole non essenziale.

[1] È facile riconoscere che il valore di:

$$e^{\pi i \sum_\mu (\sigma_\mu + \varepsilon_\mu)\eta_\mu} \prod_{\rho=1}^{\rho=4} \vartheta \begin{bmatrix} \gamma_1^{(\rho)} - \sigma_1 + \varepsilon_1, \ldots, \gamma_p^{(\rho)} - \sigma_p + \varepsilon_p \\ g_1^{(\rho)} - s_1 + \eta_1, \ldots, g_p^{(\rho)} - s_p + \eta_p \end{bmatrix} ((\bar{z}^{(\rho)}))$$

non si altera sostituendo ad $\begin{bmatrix} \varepsilon \\ \eta \end{bmatrix}$ una caratteristica i cui elementi, del pari interi, siano rispettivamente congrui (mod. 2) ai corrispondenti elementi di $\begin{bmatrix} \varepsilon \\ \eta \end{bmatrix}$.

e scriviamo inoltre per brevità:

(3) $$\gamma^{(\rho)} - \sigma_\mu = \bar{\gamma}_\mu^{(\rho)} \qquad (\rho = 1, 2, 3, 4\ ;\ \mu = 1, 2, \ldots, p),$$

possiamo compendiare la formola (I) come segue:

(I) $$2^p \left[\begin{pmatrix}\gamma\\ g\end{pmatrix}\right] = \sum_{(\varepsilon),(\eta)}^{0,1} e^{\pi i \sum_\mu (\sigma_\mu + \varepsilon_\mu)\eta_\mu} \left[\begin{pmatrix}\bar{\gamma} + \varepsilon\\ \bar{g} + \eta\end{pmatrix}\right]'$$

giacchè, in conformità alle notazioni (2), si deve intendere:

$$\left[\begin{pmatrix}\bar{\gamma} + \varepsilon\\ \bar{g} + \eta\end{pmatrix}\right]' = \prod_{\rho=1}^{\rho=4} \vartheta \begin{bmatrix}\bar{\gamma}_1^{(\rho)} + \varepsilon_1, \ldots, \bar{\gamma}_p^{(\rho)} + \varepsilon_p\\ \bar{g}_1^{(\rho)} + \eta_1, \ldots, \bar{g}_p^{(\rho)} + \eta_p\end{bmatrix} ((\bar{z}))$$

II.

1. Siano ora

$$\varepsilon'_1, \varepsilon'_2, \ldots, \varepsilon'_p \quad ; \quad \eta'_1, \eta'_2, \ldots, \eta'_p$$

due sistemi di p numeri interi qualisivogliano. Cangiando nella (I) le $\gamma'_\mu, \gamma''_\mu, \gamma'''_\mu, \gamma^{\text{IV}}_\mu$ $(\mu = 1, 2, \ldots, p)$ rispettivamente in:

$$\gamma'_\mu + \varepsilon'_\mu\ ,\ \gamma''_\mu + \varepsilon'_\mu\ ,\ \gamma'''_\mu + \varepsilon'_\mu\ ,\ \gamma^{\text{IV}}_\mu + \varepsilon'_\mu$$

e così le g'_μ, g''_μ, g'''_μ, g^{IV}_μ $(\mu = 1, 2, \ldots, p)$ risp. in:

$$g'_\mu + \eta'_\mu\ ,\ g''_\mu + \eta'_\mu\ ,\ g'''_\mu + \eta'_\mu\ ,\ g^{\text{IV}}_\mu + \eta'_\mu$$

con che le $\bar{\gamma}_\mu^{(\rho)}$, $\bar{g}_\mu^{(\rho)}$ si cangieranno risp. in:

$$\bar{\gamma}_\mu^{(\rho)} - \varepsilon'_\mu\ ,\ \bar{g}_\mu^{(\rho)} - \eta'_\mu \quad (\rho = 1, 1, 2, 3, 4\ ;\ \mu = 1, 2, \ldots, p),$$

si ottiene:

$$2^p \left[\begin{pmatrix}\gamma + \varepsilon'\\ g + \eta'\end{pmatrix}\right] = \sum_{(\varepsilon),(\eta)}^{0,1} e^{\pi i \sum_\mu (\sigma_\mu + \varepsilon_\mu)\eta_\mu} \left[\begin{pmatrix}\bar{\gamma} - \varepsilon' + \varepsilon\\ \bar{g} - \eta' + \eta\end{pmatrix}\right]'$$

Se poniamo:

(1) $$\varepsilon_\mu - \varepsilon'_\mu = \varepsilon''_\mu + 2\alpha_\mu\ ,\ \eta_\mu - \eta'_\mu = \eta''_\mu + 2\beta_\mu \quad (\mu = 1, 2, \ldots, p)$$

dove le $\varepsilon''_\mu, \eta''_\mu$ possono avere i valori 0 od 1 e le α_μ, β_μ sono certi interi ben determinati, si potrà anche scrivere [1]:

[1] Si tenga presente qui ed in seguito la formola generale:

$$\vartheta \begin{bmatrix}\gamma_1 + 2h_1, \ldots, \gamma_p + 2h_p\\ g_1 + 2k_1, \ldots, g_p + 2k_p\end{bmatrix} ((z)) = e^{\pi i \sum_\mu \gamma_\mu h_\mu} \vartheta \begin{bmatrix}\gamma_1, \ldots, \gamma_p\\ g_1, \ldots, g_p\end{bmatrix} ((z))$$

che sussiste qualunque siano gl'interi $h_1, \ldots, h_p$, $k_1, \ldots, k_p$.

$$2^p\left[\binom{\gamma+\varepsilon'}{g+\eta'}\right]=\sum_{(\varepsilon),(\eta)}^{0,1} e^{\pi i\sum_\mu(\sigma_\mu+\varepsilon_\mu)\eta_\mu}\left[\binom{\bar\gamma+\varepsilon''}{\bar g+\eta''+2\beta}\right]'$$

Ma

$$\left[\binom{\bar\gamma+\varepsilon''}{\bar g+\eta''+2\beta}\right]'=\left\{\prod_{\rho=1}^{\rho=4} e^{\pi i\sum_\mu(\bar\gamma_\mu^{(\rho)}+\varepsilon_\mu'')\beta_\mu}\right\}\cdot\left[\binom{\bar\gamma+\varepsilon''}{\bar g+\eta''}\right]'$$

$$=e^{\pi i\sum_{\rho=1}^{\rho=4}\sum\bar\gamma_\mu^{(\rho)}\beta_\mu}\left[\binom{\bar\gamma+\varepsilon''}{\bar g+\eta''}\right]'=e^{-2\pi i\sum_\mu\beta_\mu\sigma_\mu}\left[\binom{\bar\gamma+\varepsilon''}{\bar g+\eta''}\right]'$$

Si ha dunque:

$$2^p\left[\binom{\gamma+\varepsilon'}{g+\eta'}\right]=\sum_{(\varepsilon),(\eta)}^{0,1} e^{\pi i\sum_\mu(\sigma_\mu\eta_\mu+\varepsilon_\mu\eta_\mu-2\beta_\mu\sigma_\mu)}\left[\binom{\bar\gamma+\varepsilon''}{\bar g+\eta''}\right]'$$

e quindi anche per le (1):

$$2^p\left[\binom{\gamma+\varepsilon'}{g+\eta'}\right]=\sum_{(\varepsilon),(\eta)}^{0,1} e^{\pi i\sum_\mu(\sigma_\mu\eta'_\mu+\sigma_\mu\eta''_\mu+\varepsilon_\mu\eta_\mu)}\left[\binom{\bar\gamma+\varepsilon''}{\bar g+\eta''}\right]'=$$

$$=\sum_{(\varepsilon),(\eta)}^{0,1} e^{\pi i\sum_\mu\{\sigma_\mu\eta'_\mu+\sigma_\mu\eta''_\mu+(\varepsilon'_\mu+\varepsilon''_\mu)(\eta'_\mu+\eta''_\mu)\}}\left[\binom{\bar\gamma+\varepsilon''}{\bar g+\eta''}\right]'=$$

$$=\sum_{(\varepsilon),(\eta)}^{0,1} e^{\pi i\sum_\mu(\eta'_\mu+\eta''_\mu)(\varepsilon'_\mu+\varepsilon''_\mu+\sigma_\mu)}\left[\binom{\bar\gamma+\varepsilon''}{\bar g+\eta''}\right]'$$

Possiamo dunque concludere che:

$$\text{(II)}\qquad 2^p\left[\binom{\gamma+\varepsilon'}{g+\eta'}\right]=\sum_{(\varepsilon),(\eta)}^{0,1} e^{\pi i\sum_{\mu=1}^{\mu=p}(\eta_\mu+\eta'_\mu)(\varepsilon_\mu+\varepsilon'_\mu+\sigma_\mu)}\left[\binom{\bar\gamma+\varepsilon}{\bar g+\eta}\right]'$$

Infatti, poichè ad ogni sistema di valori delle $\varepsilon_1,\ldots,\varepsilon_p$, $\eta_1,\ldots,\eta_p$ corrisponde un unico sistema di valori delle $\varepsilon_1'',\ldots,\varepsilon_p''$, $\eta_1'',\ldots,\eta_p''$ e reciprocamente, è chiaro che la somma del secondo membro non potrà differire che per l'ordine dei termini da quella scritta precedentemente.

2. Alla formola generale (II) si può sostituire una formola ancor più semplice nel caso in cui i numeri σ_μ, s_μ $(\mu=1,2,\ldots,p)$ siano tutti interi.

Posto infatti, in questa ipotesi:

$$\text{(2)}\quad -\sigma_\mu+\varepsilon_\mu=\bar\varepsilon_\mu+2\alpha_\mu\ ,\ -s_\mu+\eta_\mu=\bar\eta_\mu+2\beta_\mu\quad(\mu=1,2,\ldots,p)$$

dove ε_μ, η_μ possono avere i valori 0 ed 1 ed α_μ, β_μ sono dei numeri interi, si ha:

$$\left[\begin{pmatrix}\bar{\gamma}+\varepsilon\\ \bar{g}+\eta\end{pmatrix}\right]'=\left[\begin{pmatrix}\gamma+\bar{\varepsilon}\\ g+\bar{\eta}+2\beta\end{pmatrix}\right]'=\left\{\prod_{\rho=1}^{\rho=4} e^{\pi i \sum_\mu \beta_\mu(\gamma_\mu^{(\rho)}+\bar{\varepsilon}_\mu)}\right\}\left[\begin{pmatrix}\gamma+\bar{\varepsilon}\\ g+\bar{\eta}\end{pmatrix}\right]',$$

cioè:

$$\left[\begin{pmatrix}\bar{\gamma}+\varepsilon\\ \bar{g}+\eta\end{pmatrix}\right]'=\left[\begin{pmatrix}\gamma+\bar{\varepsilon}\\ g+\bar{\eta}\end{pmatrix}\right]',$$

poichè:

$$\sum_{\rho=1}^{\rho=4}\beta_\mu\,\gamma_\mu^{(\rho)}=2\beta_\mu\,\sigma_\mu$$

è un numero pari.

Dalle (2) si ha poi

$$\eta_\mu+\eta'_\mu\equiv\bar{\eta}_\mu+\eta'_\mu+s_\mu\ ,\quad \varepsilon_\mu+\varepsilon'_\mu+\sigma_\mu\equiv\bar{\varepsilon}_\mu+\varepsilon'_\mu \qquad (\text{mod. } 2)$$
$$(\mu=1\,,2\,,\ldots,p)\,.$$

La (II) ci dà per conseguenza:

$$2^p\left[\begin{pmatrix}\gamma+\varepsilon'\\ g+\eta'\end{pmatrix}\right]=\sum_{(\eta),(\varepsilon)}^{0,1}(-1)^{\sum_\mu(\bar{\eta}_\mu+\eta'_\mu+s_\mu)(\bar{\varepsilon}_\mu+\varepsilon'_\mu)}\left[\begin{pmatrix}\gamma+\bar{\varepsilon}\\ g+\bar{\eta}\end{pmatrix}\right]'$$

e questa formola si può scrivere, a meno di un semplice cambiamento nell'ordine dei termini del secondo membro:

$$\text{(II)}'\qquad 2^p\left[\begin{pmatrix}\gamma+\varepsilon'\\ g+\eta'\end{pmatrix}\right]=\sum_{(\varepsilon),(\eta)}^{0,1}(-1)^{\sum_\mu(\varepsilon_\mu+\varepsilon'_\mu)(\eta_\mu+\eta'_\mu+s_\mu)}\left[\begin{pmatrix}\gamma+\varepsilon\\ g+\eta\end{pmatrix}\right]'$$

giacchè ad ogni sistema delle (ε), (η) corrisponde, in virtù delle (2), un unico sistema $(\bar{\varepsilon})$, $(\bar{\eta})$, e reciprocamente.

III.

1. Alla formola (II) del precedente § può anche darsi la forma:

$$(1)\qquad \begin{aligned} &2^p\, e^{\sum_{\mu=1}^{\mu=p}(\varepsilon'_\mu-\sigma_\mu)\eta'_\mu}\left[\begin{pmatrix}\gamma+\varepsilon'\\ g+\eta'\end{pmatrix}\right]=\\ &=\sum_{(\varepsilon),(\eta)}^{0,1}(-1)^{\sum_{\mu=1}^{\mu=p}(\varepsilon_\mu\eta'_\mu+\eta_\mu\varepsilon'_\mu)}\, e^{\pi i\sum_{\mu=1}^{\mu=p}(\varepsilon_\mu+\sigma_\mu)\eta_\mu}\left[\begin{pmatrix}\bar{\gamma}+\varepsilon\\ \bar{g}+\eta\end{pmatrix}\right]'\end{aligned}$$

Se dunque, in conformità delle definizioni da noi già date per le σ ed s:

$$(2)\qquad \sigma_\mu = \tfrac{1}{2}(\gamma'_\mu + \gamma''_\mu + \gamma'''_\mu + \gamma^{\text{IV}}_\mu)\ ,\ s_\mu = \tfrac{1}{2}(g'_\mu + g''_\mu + g'''_\mu + g^{\text{IV}}_\mu)$$
$$\mu = 1\,,2\,,\ldots,p\,,$$

poniamo

$$(3)\qquad \bar\sigma_\mu = \tfrac{1}{2}(\bar\gamma'_\mu + \bar\gamma''_\mu + \bar\gamma'''_\mu + \bar\gamma^{\text{VI}}_\mu)\ ,\ \bar s_\mu = \tfrac{1}{2}(\bar g'_\mu + \bar g''_\mu + \bar g'''_\mu + \bar g^{\text{IV}}_\mu)$$
$$\mu = 1\,,2\,,\ldots,p\,,$$

e poniamo inoltre per brevità:

$$(4)\qquad \begin{aligned} e^{\pi i \sum\limits_\mu (\varepsilon_\mu - \sigma_\mu)\eta_\mu}\left[\begin{pmatrix}\gamma+\varepsilon\\ g+\eta\end{pmatrix}\right] &= \left[\begin{pmatrix}\gamma\,,\varepsilon\\ g\,,\eta\end{pmatrix}\right]\\ e^{\pi i \sum\limits_\mu (\varepsilon_\mu - \sigma_\mu)\eta_\mu}\left[\begin{pmatrix}\gamma+\varepsilon\\ g+\eta\end{pmatrix}\right]' &= \left[\begin{pmatrix}\gamma\,,\varepsilon\\ g\,,\eta\end{pmatrix}\right]\end{aligned}$$

la (1) si può compendiare come segue:

$$(\text{III})\qquad 2^p\left[\begin{pmatrix}\gamma\,,\varepsilon'\\ g\,,\eta'\end{pmatrix}\right] = \sum_{(\varepsilon),(\eta)}^{0,1} (-1)^{\sum\limits_\mu(\varepsilon_\mu\eta'_\mu + \eta_\mu\varepsilon'_\mu)}\left[\begin{pmatrix}\bar\gamma\,,\varepsilon\\ \bar g\,,\eta\end{pmatrix}\right]'$$

giacchè dalle (3) e dalle relazioni:

$$(5)\quad \bar\gamma^{(\rho)}_\mu = \gamma^{(\rho)}_\mu - \sigma_\mu\ ,\ \bar g^{(\rho)}_\mu = g^{(\rho)}_\mu - s_\mu \qquad (\rho = 1,2,3,4\ ;\ \mu = 1,2,\ldots,p)$$

che definivano le $\bar\gamma$ e $\bar g$, segue manifestamente:

$$\bar\sigma_\mu = -\sigma_\mu\ ,\ \bar s_\mu = -s_\mu \qquad (\mu = 1\,,2\,,\ldots,p).$$

2. Nel caso in cui le semi-somme $\sigma_\mu\,,s_\mu$ $(\mu = 1\,,2\,,\ldots,p)$ siano dei numeri interi, in luogo del simbolo sopra definito:

$$\left[\begin{pmatrix}\gamma\,,\varepsilon\\ g\,,\eta\end{pmatrix}\right] = e^{\pi i \sum\limits_\mu (\varepsilon_\mu - \sigma_\mu)\eta_\mu} \prod_{\rho=1}^{\rho=4} \vartheta\begin{bmatrix}\gamma^{(\rho)}+\varepsilon\\ g^{(\rho)}+\eta\end{bmatrix}((z))$$

e dell'analogo

$$\left[\begin{pmatrix}\gamma\,,\varepsilon\\ g\,,\eta\end{pmatrix}\right]' = e^{\pi i \sum\limits_\mu (\varepsilon_\mu - \sigma_\mu)\eta_\mu} \prod_{\rho=1}^{\rho=4} \vartheta\begin{bmatrix}\gamma^{(\rho)}+\varepsilon\\ g^{(\rho)}+\eta\end{bmatrix}((\bar z)$$

ci giova introdurre i simboli:

$$\left\{\begin{pmatrix}\gamma\,,\varepsilon\\ g\,,\eta\end{pmatrix}\right\} = (-1)^{\sum\limits_\mu (\eta_\mu - s_\mu)\varepsilon_\mu} \prod_{\rho=1}^{\rho=4} \vartheta\begin{bmatrix}\gamma^{(\rho)}+\varepsilon\\ g^{(\rho)}+\eta\end{bmatrix}((z))$$

e

$$\left\{\begin{pmatrix}\gamma\,,\,\varepsilon\\ g\,,\,\eta\end{pmatrix}\right\}' = (-1)^{\sum\limits_{\mu}(\eta_\mu - s_\mu)\varepsilon_\mu} \prod_{\rho=1}^{\rho=4} \vartheta\begin{bmatrix}\gamma^{(\rho)}+\varepsilon\\ g^{(\rho)}+\eta\end{bmatrix}((\bar{s}))$$

È infatti ben chiaro che, come dalla (II) si è dedotta la (III), così si dedurrebbe per questi nuovi simboli dalla (II)′ la relazione:

$$\text{(III)}' \qquad 2^p\left\{\begin{pmatrix}\gamma\,,\,\varepsilon'\\ g\,,\,\eta'\end{pmatrix}\right\} = \sum_{(\varepsilon),(\eta)}^{0,1} (-1)^{\sum\limits_{\mu}(\varepsilon_\mu\eta'_\mu+\eta_\mu\varepsilon'_\mu)} \left\{\begin{pmatrix}\gamma\,,\,\varepsilon\\ g\,,\,\eta\end{pmatrix}\right\}' \text{ (1).}$$

IV.

1. Siano ora

$$\text{(1)} \qquad \begin{bmatrix}\varepsilon'\\ \eta'\end{bmatrix}, \begin{bmatrix}\varepsilon''\\ \eta''\end{bmatrix}, \ldots, \begin{bmatrix}\varepsilon^{(n)}\\ \eta^{(n)}\end{bmatrix}$$

n caratteristiche ad elementi interi, fra loro distinte (mod. 2) e formanti un *gruppo*; tali cioè che si abbia per due valori qualunque di h e k $(h\,,k=1\,,2\,,\ldots,n)$ e per un valore opportuno di $\nu(\nu=1\,,2\,,\ldots,n)$:

$$\begin{bmatrix}\varepsilon^{(h)}+\varepsilon^{(k)}\\ \eta^{(h)}+\eta^{(k)}\end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix}\varepsilon^{(\nu)}\\ \eta^{(\nu)}\end{bmatrix} \qquad \text{(mod. 2)}$$

Il numero n può essere, come è noto e come è facile di riconoscere, una potenza qualunque $n=2^\nu(\nu \leqq 2p)$ del numero 2.

Essendo inoltre $\begin{bmatrix}\alpha\\ a\end{bmatrix}$ una caratteristica ad elementi interi fissata a piacere, si sostituiscano nella (III) in luogo di $\begin{bmatrix}\varepsilon'\\ \eta'\end{bmatrix}$ successivamente le n caratteristiche

$$\begin{bmatrix}\varepsilon'+\alpha\\ \eta'+a\end{bmatrix}, \begin{bmatrix}\varepsilon''+\alpha\\ \eta''+a\end{bmatrix}, \ldots, \begin{bmatrix}\varepsilon^{(n)}+\alpha\\ \eta^{(n)}+a\end{bmatrix}$$

e si sommino le uguaglianze così ottenute membro a membro. Si trova così:

$$\text{(2)} \qquad 2^p \sum_{i=1}^{i=n}\left[\begin{pmatrix}\gamma\,,\,\varepsilon^{(i)}+\alpha\\ g\,,\,\eta^{(i)}+a\end{pmatrix}\right] =$$

$$= \sum_{(\varepsilon),(\eta)}^{0,1}\left\{(-1)^{\sum\limits_{\mu}(\varepsilon_\mu a_\mu+\eta_\mu\alpha_\mu)}\left[\begin{pmatrix}\bar{\gamma}\,,\,\varepsilon\\ \bar{g}\,,\,\eta\end{pmatrix}\right]' \sum_{i=1}^{i=n}(-1)^{\sum\limits_{\mu}(\varepsilon_\mu\eta_\mu^{(i)}+\eta_\mu\varepsilon_\mu^{(i)})}\right\}.$$

(1) A questa formola corrisponde, per il caso particolare di caratteristiche ad elementi interi, la formola fondamentale di Riemann di cui ho già fatto menzione nell'introduzione. Le prime dimostrazioni di quest'ultima formola, di cui già si riscontrano alcune linee essenziali nella formola già citata dello Smith, sono state date da Frobenius (1880) nella Memoria: *Ueber das Additionstheorem der Thetafunktionem mehrerer Variablen* (J. für Math., vol. 89) e da Prym (1882) nelle sue: *Untersuchungen uber die Riemannsche Thetaformel*, come pure nella Memoria: *Kurze Ableitung der Riemannschen Thetaformel* (J. für Math., vol. 93), ecc.

Poichè le (1) costituiscono un gruppo, la somma:

$$\sum_{i=1}^{i=n} (-1)^{\sum_\mu (\varepsilon_\mu \eta_\mu^{(i)} + \eta_\mu \varepsilon_\mu^{(i)})}$$

ha valore diverso da zero, come si sa dalla teoria dei gruppi di caratteristiche ad elementi interi, per quelle sole caratteristiche $\begin{bmatrix} \varepsilon \\ \eta \end{bmatrix}$ che soddisfanno alle condizioni:

$$\varepsilon_\mu \eta_\mu^{(i)} + \eta_\mu \varepsilon_\mu^{(i)} \equiv 0 \quad (\text{mod. } 2)\,, \quad i = 1\,, 2\,, \ldots\,, n \tag{3}$$

e per queste ha poi evidentemente il valore n. Le caratteristiche, fra loro distinte (mod. 2), che soddisfanno alle condizioni (3), noi le indicheremo con:

$$\begin{bmatrix} \bar{\varepsilon}' \\ \bar{\eta}' \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} \bar{\varepsilon}'' \\ \bar{\eta}'' \end{bmatrix}, \ldots, \begin{bmatrix} \bar{\varepsilon}^{(m)} \\ \bar{\eta}^{(m)} \end{bmatrix} \tag{4}$$

Esse formano evidentemente un gruppo ed il loro numero è dato da

$$m = \frac{2^{2p}}{n} = 2^{2p-\nu} \tag{5}$$

Il gruppo delle (4) è il così detto *aggiunto* del gruppo delle (1); come, reciprocamente, il gruppo delle (1) è a sua volta l'aggiunto del gruppo (4) [1].

Pertanto la (2) si riduce alla forma più semplice:

$$2^p \sum_{i=1}^{i=n} \left[\begin{pmatrix} \gamma\,, \varepsilon^{(i)} + \alpha \\ g\,, \eta^{(i)} + a \end{pmatrix} \right] = \tag{H}$$

$$= n \sum_{i=1}^{i=m} (-1)^{\sum_\mu (\bar{\varepsilon}_\mu^{(i)} a_\mu + \bar{\eta}_\mu^{(i)} \alpha_\mu)} \left[\begin{pmatrix} \bar{\gamma}\,, \bar{\varepsilon}^{(i)} \\ \bar{g}\,, \bar{\eta}^{(i)} \end{pmatrix} \right]'.$$

Se in questa formola noi scambiamo, come è lecito, le $\gamma_\mu^{(\rho)}$, $z_\mu^{(\rho)}$ rispettivamente colle $\bar{\gamma}_\mu^{(\rho)}$, $\bar{z}_\mu^{(\rho)}$ $(\rho = 1\,, 2\,, 3\,, 4\ ;\ \mu = 1\,, 2\,, \ldots\,, p)$ e scambiamo inoltre, come è del pari lecito, il gruppo delle (1) col gruppo delle (4), essa diviene:

$$2^p \sum_{i=1}^{i=m} \left[\begin{pmatrix} \bar{\gamma}\,, \bar{\varepsilon}^{(i)} + \alpha \\ \bar{g}\,, \bar{\eta}^{(i)} + a \end{pmatrix} \right]' = m \sum_{i=1}^{i=n} (-1)^{\sum_\mu (\varepsilon_\mu^{(i)} a_\mu + \eta_\mu^{(i)} \alpha_\mu)} \left[\begin{pmatrix} \gamma\,, \varepsilon^{(i)} \\ g\,, \eta^{(i)} \end{pmatrix} \right]$$

[1] Circa i pochi teoremi, da noi qui invocati, che riguardano la teoria dei gruppi di caratteristiche, cfr. p. es. Krazer, l. c., pp. 291-296 e pp. 308-309.

il che, per le (5), si può anche scrivere:

$$\text{(K)}\quad 2^p \sum_{i=1}^{i=n} (-1)^{\sum_\mu (\varepsilon_\mu^{(i)} a_\mu + \eta_\mu^{(i)} \alpha_\mu)} \left[\begin{pmatrix} \gamma\,, \varepsilon^{(i)} \\ g\,, \eta^{(i)} \end{pmatrix}\right] = n \sum_{i=1}^{i=m} \left[\begin{pmatrix} \bar{\gamma}\,, \bar{\varepsilon}^{(i)} + \alpha \\ \bar{g}\,, \bar{\eta}^{(i)} + a \end{pmatrix}\right]$$

Se poniamo per brevità:

$$\begin{bmatrix} \varepsilon^{(i)} \\ \eta^{(i)} \end{bmatrix} = [\omega^{(i)}]\ ,\ \begin{bmatrix} \bar{\varepsilon}^{(i)} \\ \bar{\eta}^{(i)} \end{bmatrix} = [\bar{\omega}^{(i)}]$$

e se, essendo:

$$\begin{bmatrix} \alpha \\ a \end{bmatrix} = [\mathrm{A}]\ ,\ \begin{bmatrix} \beta \\ b \end{bmatrix} = [\mathrm{B}]$$

due caratteristiche ad elementi interi qualisivogliano, poniamo altresì:

$$\sum_{\mu=1}^{\mu=p} (\alpha_\mu b_\mu + a_\mu \beta_\mu) = (\mathrm{A}\,, \mathrm{B}),$$

si riconosce agevolmente che le formole (H) e (K) sono contenute entrambe nell' unica formola più simmetrica:

$$\text{(IV)}\qquad 2^p \sum_{i=1}^{i=n} (-1)^{(\omega^{(i)}, \mathrm{B})} \left[\begin{pmatrix} \gamma\,, \varepsilon^{(i)} + \alpha \\ g\,, \eta^{(i)} + a \end{pmatrix}\right] =$$

$$= (-1)^{(\mathrm{B},\mathrm{A})} \cdot n \cdot \sum_{i=1}^{i=m} (-1)^{(\bar{\omega}^{(i)}, \mathrm{A})} \left[\begin{pmatrix} \bar{\gamma}\,, \bar{\varepsilon}^{(i)} + \beta \\ \bar{g}\,, \bar{\eta}^{(i)} + b \end{pmatrix}\right].$$

Questa formola non differisce però sostanzialmente dalla (H), dalla quale si può dedurre cangiando le caratteristiche:

$$\begin{bmatrix} \gamma^{(\varrho)} \\ g^{(\varrho)} \end{bmatrix},\ \begin{bmatrix} \alpha \\ a \end{bmatrix},\qquad (\varrho = 1\,, 2\,, 3\,, 4)$$

rispettivamente in

$$\begin{bmatrix} \gamma^{(\varrho)} - \beta \\ g^{(\varrho)} - b \end{bmatrix},\ \begin{bmatrix} \alpha + \beta \\ a + b \end{bmatrix},\qquad (\varrho = 1\,, 2\,, 3\,, 4)$$

e tenendo presenti le relazioni:

$$\left[\begin{pmatrix} \gamma - \beta\ , & \varepsilon^{(i)} + \alpha + \beta \\ g - b\ , & \eta^{(i)} + a + b \end{pmatrix}\right] =$$

$$= (-1)^{(\omega^{(i)}, \mathrm{B}) + (\mathrm{A}, \mathrm{B})} \left[\begin{pmatrix} \gamma\,, \varepsilon^{(i)} + \alpha \\ g\,, \eta^{(i)} + a \end{pmatrix}\right] e^{-\pi i \sum_\mu (\beta_\mu + \sigma_\mu) b_\mu}$$

e

$$\left[\begin{pmatrix} \bar{\gamma} + \beta\,, \bar{\varepsilon}^{(i)} \\ \bar{g} + b\,, \bar{\eta}^{(i)} \end{pmatrix}\right] = (-1)^{(\omega^{(i)}, \mathrm{B})} \left[\begin{pmatrix} \bar{\gamma}\,, \bar{\varepsilon}^{(i)} + \beta \\ \bar{g}\,, \bar{\eta}^{(i)} + b \end{pmatrix}\right] e^{-\pi i \sum_\mu (\beta_\mu - \bar{\sigma}_\mu) b_\mu}$$

3. Facciamo ora l'ipotesi speciale che le semi-somme σ_μ, s_μ ($\mu = 1, 2, \ldots, p$) siano numeri interi. È chiaro che in tal caso, operando sulla (III)', precisamente come si è operato sulla (III), si otterrà come corrispondente alla (H) la relazione:

$$\text{(H)}' \quad 2^p \sum_{i=1}^{i=n} \left\{ \begin{pmatrix} \gamma, \varepsilon^{(i)} + \alpha \\ g, \eta^{(i)} + a \end{pmatrix} \right\} = n \sum_{i=1}^{i=m} (-1)^{\sum_\mu (\bar{\varepsilon}_\mu^{(i)} a_\mu + \bar{\eta}_\mu^{(i)} \alpha_\mu)} \left\{ \begin{pmatrix} \gamma, \bar{\varepsilon}^{(i)} \\ g, \bar{\eta}^{(i)} \end{pmatrix} \right\}'$$

e di qui poi come corrispondente alla (K) la formola:

$$\text{(K)}' \quad 2^p \sum_{i=1}^{i=n} (-1)^{\sum_\mu (\varepsilon_\mu^{(i)} a_\mu + \eta_\mu^{(i)} \alpha_\mu)} \left\{ \begin{pmatrix} \gamma, \varepsilon^{(i)} \\ g, \eta^{(i)} \end{pmatrix} \right\} = n \sum_{i=1}^{i=m} \left\{ \begin{pmatrix} \gamma, \bar{\varepsilon}^{(i)} + \alpha \\ g, \bar{\eta}^{(i)} + a \end{pmatrix} \right\}'.$$

Pertanto: *nell'ipotesi che le* σ_μ, s_μ ($\mu = 1, 2, \ldots, p$) *siano numeri interi, si può sostituire alla relazione* (IV) *la relazione più semplice*:

$$\text{(IV)}' \quad 2^p \sum_{i=1}^{i=n} (-1)^{(\omega^{(i)}, \text{B})} \left\{ \begin{pmatrix} \gamma, \varepsilon^{(i)} + \alpha \\ g, \eta^{(i)} + a \end{pmatrix} \right\} =$$

$$= (-1)^{(\text{B}, \text{A})}\, n \cdot \sum_{i=1}^{i=m} (-1)^{(\bar{\omega}^{(i)}, \text{A})} \left\{ \begin{pmatrix} \gamma, \bar{\varepsilon}^{(i)} + \beta \\ g, \bar{\eta}^{(i)} + b \end{pmatrix} \right\}'.$$

Fisica terrestre. — *Sulla radioattività dei soffioni boraciferi della Toscana e sulla quantità di emanazione in essi contenuta.* Nota preliminare del Corrispondente R. Nasini e dei dottori F. Anderlini, e M. G. Levi.

Già dall'ottobre 1904 abbiamo iniziato una estesa serie di ricerche sulla radioattività della regione toscana dei soffioni boraciferi: esse vennero continuate fino ad ora ad intervalli di tempo, e verranno con certezza condotte a termine tra qualche mese. Mentre ci riserbiamo di dare allora estesa relazione del copiosissimo materiale sperimentale raccolto, ci limitiamo per ora a dare un breve resoconto delle indagini eseguite e dei risultati ottenuti che ci sembrano presentare qualche interesse, sia per la conoscenza speciale dei fenomeni vulcanici della regione toscana, sia per lo studio più generale dei fenomeni di radioattività.

Premettiamo che tale studio non si sarebbe potuto iniziare e continuare senza gli aiuti materiali e morali che ci pervennero da diverse parti. Riescirà facile comprendere che ricerche del genere di quelle che andremo esponendo, eseguite in luoghi lontani e spesso poco praticabili, esigono molto

lavoro, molti strumenti e materiale scientifico, e forti spese: a superare queste difficoltà ci aiutò in primo luogo quell'illuminato industriale e scienziato insigne che è il dott. Ludwig Mond di Londra: con largo aiuto finanziario e con consigli pratici preziosissimi, egli ci diede modo di iniziare e di continuare poi fiduciosamente le nostre ricerche; l'esempio generoso del dott. Mond seguì il Governo venendoci in aiuto con un discreto sussidio. Ultimi ricordati ma primi sempre quando si tratta di appoggiare materialmente e moralmente un'iniziativa scientifica, il Senatore Conte Florestano De Larderel ed il Deputato Principe Piero Ginori-Conti; il Conte De Larderel degno continuatore delle tradizioni di quell'illustre e benefica famiglia che ha fondato l'industria boracifera della Toscana, che ha dato nome glorioso e vita fiorente ad una intera regione: il Principe Piero Ginori-Conti, giovane patrizio dalle ardite ed intelligenti iniziative, legato al Conte De Larderel, oltre che da vincoli di parentela, da un entusiasmo vivissimo nel far progredire e sviluppare quell'industria che vanta ora i due gentiluomini a suoi capi principali, e che deve a loro il suo attuale rigoglioso progresso. Essi ci accolsero nelle loro fabbriche, ci ospitarono e ci ospitano con cordialità eccezionale nelle loro case, posero e pongono continuamente a nostra disposizione stanze da lavoro, mezzi di trasporto, operai intelligentissimi che ci aiutano negli innumerevoli bisogni dei nostri lavori. Grazie a questa ospitalità ed a questi aiuti, ci è stato possibile organizzare a Larderello un laboratorio completo per ricerche chimiche e fisiche, ed un impianto per la liquefazione dell'aria.

A tutti coloro che generosamente ci aiutarono e ci aiutano, rivolgiamo fin d'ora il nostro caldo ringraziamento, augurandoci ci sia dato di poter dimostrare che mercè loro abbiamo potuto giungere a risultati non indegni del benevolo appoggio prestatoci.

La nostra attenzione speciale sulle emanazioni gassose della Toscana e sulla loro radioattività fu richiamata fin dal tempo in cui apparvero i primi lavori di Elster e Geitel sulla radioattività atmosferica e le prime ricerche di Ramsay sulle relazioni esistenti tra radio ed elio; già fin dal 1896 due di noi (1) avevano riscontrato la presenza di notevolissime quantità di elio nelle emanazioni gassose della Toscana, e lo studio continuato poi su tutte le principali emanazioni terrestri italiane (2) aveva dimostrato come la massima quantità d'elio fosse appunto contenuta nei gas dei soffioni boraciferi, che anche rispetto agli altri gas non italiani contenenti elio, risultano tra i più ricchi, superati forse e soltanto dai gas della sorgente di Bath; nel marzo dello scorso anno alcuni campioni di gas prelevati dai soffioni boraciferi di

(1) Nasini, Anderlini e Salvadori, Memorie Acc. Lincei, serie 5ª, vol. II, pag. 375.
(2) Nasini, Anderlini e Salvadori, Memorie Acc. Lincei, serie 5ª, vol. V, pag. 25.

Larderello ed esaminati dopo parecchi giorni nel nostro laboratorio a Padova dimostrarono una notevole radioattività [1]; questo fatto, unito all'altro della presenza dell'elio in quantità rilevanti, c'indusse ad uno studio più esteso di tutta la regione boracifera toscana. Prima però di accingerci definitivamente all'indagine completa della regione, ci parve opportuno di esaminare la radioattività dalle principali emanazioni gassose italiane per vedere se, eventualmente, su qualche altra di esse fosse stato utile rivolgere la nostra attenzione. L'esame della radioattività venne sempre fatto col metodo elettroscopico, servendoci degli apparecchi di Elster e Geitel costruiti dalla Ditta Günther e Tegetmeyer di Braunschweig: piu tardi trovammo opportuno di modificare, per qualche caso speciale, gli apparecchi originali, ma di queste modificazioni tratteremo estesamente nella futura pubblicazione, come pure tratteremo allora delle diverse modalità d'esperienza, di depurazione dei gas, ecc. Di tutti i prodotti gassosi esaminati in condizioni confrontabili, quelli che si dimostrarono più attivi sono i gas delle sorgenti termali di Abano [2], seguono quelli dei soffioni boraciferi, e poi quelli della Grotta del Cane presso Napoli. I gas di Abano mostrano un'attività che è circa 5 volte maggiore di quella dei gas della Toscana: ad onta però di quest'attività notevolmente maggiore, ci parve opportuno di fissare definitivamente la nostra attenzione sui gas dei soffioni per parecchie ed evidenti ragioni. Nell'iniziare le nostre ricerche noi ci prefiggevamo, oltre allo scopo più generale di studiare l'attività di una interessante ed estesa regione vulcanica, anche quello precipuo di concentrare fino al limite che ci sarebbe riuscito di raggiungere, l'emanazione radioattiva contenuta nei gas, per studiarne poi accuratamente le proprietà: ideale sommo era, ed è naturalmente, quello di arrivare all'emanazione pura. Ora per questo lavoro di concentrazione si prestano assai meglio i gas dei soffioni che quelli delle terme d'Abano: prima di tutto per la loro stessa composizione, come si può vedere dai lavori già citati sulle emanazioni gassose italiane; circa il 94 % dei gas dei soffioni è costituito da anidride carbonica ed idrogeno solforato, vale a dire da gas con tutta facilità eliminabili per assorbimento, il che non si può dire per i gas di Abano che di componenti assorbibili dalla potassa non contengono che circa il 13 %.

Di più una condizione assai favorevole per il lavoro di Larderello è dovuta al fatto che là i gas sono gia incondottati a scopo industriale ed escono

(1) Nasini, *Ricerche sulla radioattività in relazione con la presenza dell'elio.* Rend. Acc. Lincei, 1° sem. 1904, pag. 217.

(2) Vedi la comunicazione preliminare di R. Nasini, fatta al R. Ist. Veneto di Sc. Lett. ed Arti il 30 ott. 1904, vol. 64, pag. 44.

Vedi poi gli interessanti lavori di G. Vicentini e collaboratori sulla radioattività dei prodotti delle sorgenti termali Euganee, negli stessi Atti del R. Ist. Veneto, 63, pag. 583; 64, pag. 96; 64, pag. 535; 64, pag. 1188.

dai condotti con notevoli pressioni di modo che la loro presa anche in forti quantità riesce rapida e facilissima, come pure riesce facile il farli gorgogliare attraverso alte colonne liquide assorbenti.

Un primo esame della radioattività dei gas di soffioni diversi dimostrò subito come il valore di essa vari pei diversi soffioni; l'esame fu allora esteso ad un grande numero di soffioni (circa un centinaio) delle fabbriche di Larderello, di Serrazzano, di Castelnuovo, di Monterotondo, del Sasso, del Lago, di Lustignano e di Travale, e si trovarono sempre dei valori di attività che espressi in Volt di dispersione per ora nell'elettroscopio di Elster e Geitel con campana metallica alta 33 cm., del diametro di 19 cm. e quindi della capacità di circa 9300 cc., oscillano tra un minimo di 500 Volt ed un massimo di 20000 Volt per ora: i valori più bassi furono trovati pei soffioni di Travale i quali, lo diciamo subito, sono anche caratterizzati dalla ricchezza minima in acido borico: la radioattività di uno stesso soffione, esaminata in epoche diverse, non mostrò subire variazioni col tempo.

Si cercò subito di vedere se esisteva qualche relazione tra l'attività dei diversi gas e le caratteristiche, diremo così, fisiche e chimiche con le quali il soffione esce dal suolo: composizione chimica, ricchezza in vapor acqueo, temperatura, pressione, profondità. Per quanto riguarda la composizione chimica essa si manifesta approssimativamente abbastanza costante nelle diverse località; si trovano delle notevoli oscillazioni nel contenuto in CO_2 soltanto nei soffioni di Monterotondo: subiscono invece variazioni fortissime le quantità di vapor acqueo (donde la distinzione in soffioni secchi ed umidi), la temperatura (variante da 100° a 190° pei soffioni esaminati), la pressione che può superare le 4 atmosfere, la profondità alla quale il soffione è stato trovato e che può arrivare fino a 170 metri.

Con nessuna di queste proprietà del soffione sta in relazione la sua attività: è assai verosimile invece che le variazioni di essa dipendano dalla diversità degli strati attraversati dal soffione prima di arrivare alla superficie: ci riserbiamo di concludere in avvenire sopra un'eventuale relazione tra l'attività del soffione e la sua ricchezza in acido borico.

Numerose ricerche furono eseguite allo scopo di vedere se l'emanazione radioattiva contenuta nei gas dei soffioni, è emanazione di radio. A tale scopo si seguirono due vie: si studiò la perdita d'attività dei gas col tempo e si studiò inoltre la perdita d'attività indotta in fili metallici tenuti a circa 2000 Volt e immersi in un recipiente pieno di gas, oppure tesi all'aria in luoghi diversi; tutti e due i mezzi di ricerca ci convinsero trattarsi di emanazione di radio.

Furono eseguite anche esperienze fotografiche: i gas naturali depurati con ogni più scrupolosa cura dell'H_2S e disseccati, impressionano sensibilmente le lastre con pose di circa 24 ore; bastano invece pose di 4 ore quando in luogo di gas naturale si adoperi il residuo che si ottiene da quello, per assor-

bimento con soluzione di idrato potassico, cioè per eliminazione di CO_2 e di H_2S.

Per avere un' idea anche approssimata della quantità di emanazione contenuta nei nostri gas, istituimmo ancora confronti tra l'attività loro e quella dei gas, delle sorgenti termali di Badgastein (Grabenbäckerquelle) che ci potemmo procurare dalla cortesia del sig. L. Schurk e che, come è noto, sono i più attivi tra quelli esaminati da Curie e Laborde (1) e da loro confrontati con l'emanazione ottenuta direttamente da soluzioni di bromuro di radio. Inoltre, per avere dati anche più direttamente confrontabili eseguimmo anche noi delle ricerche sopra l'emanazione ottenuta direttamente da soluzioni diversamente concentrate di bromuro di radio puro (R. Stahmer, Amburgo) e rimaste in contatto con aria tempi diversi. Per il calcolo della quantità di emanazione ci servimmo dei dati di W. Ramsay e F. Soddy (2) secondo i quali 1 gr. di radio produce 3×10^{-6} mm. cubi di emanazione per minuto secondo.

Risulterebbe che il gas di un soffione di Larderello il quale dà nell'elettroscopio di Elster e Geitel una dispersione di circa 12000 Volt per ora, contiene in 1 m. cubo, mm. cubi $1,5 \times 10^{-5}$ di emanazione: questo numero per quanto sia piccolo pure dimostra quanta emanazione radioattiva venga cacciata fuori assieme ai gas dei soffioni, se si tien conto che si tratta di centinaia di fori che eruttano senza dubbio molte e molte migliaia di metri cubi di gas in brevissimo tempo. Sulla portata di diversi soffioni stiamo appunto ora istituendo speciali ricerche.

Alla concentrazione dell'emanazione radioattiva si rivolsero poi e si rivolgono ora in modo speciale i nostri sforzi. Mano mano che i gas dei soffioni vengono liberati dall'anidride carbonica, dall' idrogeno solforato, dall' idrogeno, dal metano ecc. cioè mano mano che si concentrano i gas inerti contenuti nel gas naturale, si concentra anche, ed in modo esattamente proporzionale, l'attività: un gas, che allo stato naturale produceva una dispersione di circa 12000 Volt per ora, una volta liberato di CO_2 ed H_2S dà una dispersione di circa 200000 Volt per ora, aumento esattamente proporzionale alla riduzione del 94 % che ha subito il gas.

L'emanazione radioattiva contenuta in questo residuo privo di CO_2 ed H_2S è circa 20 volte più concentrata che nel gas naturale; se quindi si tien conto che 1 m. cubo di quello contiene mm. cubi $1,5 \times 10^{-5}$ di emanazione, si può facilmente calcolare che per ottenere la quantità di emanazione ottenuta da Ramsay e Soddy (loco citato) in un giorno da 60 mgr. di bromuro di radio, occorrono circa 90 m. cubi del nostro gas concentrato. Siccome poi, come risulta dalle nostre esperienze, l'emanazione si concentra tutta nel residuo ultimo di gas inerti, residuo che è di 3 litri per m. cubo di gas naturale e quindi per 60 litri del gas concentrato senza CO_2 e H_2S, avremo ancora che

(1) Compt. Rend., 138, 1150, 1904.

(2) Proc. of the Royal Society, vol. 73, pag. 346 (lettura aprile 1904).

per ottenere sempre la stessa quantità di emanazione occorreranno circa 4,5 m. cubi del nostro residuo finale.

La via per concentrare, nel nostro caso, l'emanazione è quindi chiaramente tracciata. Il gas naturale viene prima liberato da CO_2 ed H_2S per assorbimento attraverso lunghe colonne di soluzione di potassa: resta così un gas assai bene combustibile contenente idrogeno, metano, azoto ed i gas inerti: l'idrogeno ed il metano vengono abbruciati per combustione in tubo di platino oppure in tubo di porcellana con asbesto platinato in corrente d'ossigeno; assorbita l'anidride carbonica che si forma, restano ossigeno, azoto e gas inerti, e qui si possono seguire due vie: o ricorrere addirittura alla condensazione dell'emanazione con l'aria liquida senza togliere prima l'ossigeno e l'azoto, oppure togliere prima questi allo scopo di aver a che fare con un residuo minore, per assorbimento con rame rovente e miscuglio di calce e magnesio, e poi passare al trattamento con l'aria liquida.

A tale scopo il gas residuo viene fatto passare attraverso un tubo ad U di vetro sottile immerso nell'aria liquida contenuta in un recipiente di Dewar; il gas che esce dal tubo raffreddato è completamente inattivo e tutta l'emanazione si condensa nel tubo stesso: noi abbiamo già eseguite esperienze in questo senso ed abbiamo potuto constatare che partendo da una quantità nota di gas naturale, tutta l'emanazione in esso contenuta si può ottenere condensata: questo dimostra che i diversi trattamenti a cui viene sottoposto il gas, assorbimenti con potassa, combustione in tubo di platino ecc., non esercitano influenza alcuna sull'emanazione presente la quale passa inalterata fino ad operazione finita, corrispondentemente alla sua natura di gas inerte. Una volta condensata l'emanazione nel tubo raffreddato, si tratta d'isolarla dal residuo di gas che necessariamente l'accompagna: a tale scopo il tubo che è di vetro poco fusibile porta lateralmente un'appendice orizzontale contenente del rame metallico precedentemente ridotto: il gas contenuto nel tubo, che si mantiene sempre immerso nell'aria liquida, viene completamente spostato con ossigeno elettrolitico dopo di che le estremità vengono chiuse alla lampada; in tal modo rimane nel tubo chiuso l'emanazione mescolata ad ossigeno in presenza del rame. Arroventando quest'ultimo, l'ossigeno viene fissato e resta l'emanazione pura che può essare isolata anche dal rame portando via con un dardo di fiamma l'appendice laterale che lo contiene; anche quest'ultima operazione viene eseguita naturalmente tenendo il tubo ad U immerso nell'aria liquida.

È questione ora per noi di compiere tutto questo lavoro di concentrazione su vasta scala, organizzando apparecchi e dispositivi esperimentali in modo da poter lavorare in un tempo relativamente breve parecchie centinaia di metri cubi di gas. Tutto l'occorrente è già pronto ed il lavoro verrà tra poco iniziato. Esso ci darà modo, oltrechè di concentrare l'emanazione, di ottenere anche un abbondante residuo costituito da gas inerti ai quali rivolgeremo speciali ricerche giovandoci specialmente degli ultimi metodi di separazione proposti da Dewar e fondati sull'assorbimento operato da carbone raffreddato

con aria liquida: esperienze preliminari eseguite anche in questo senso ci hanno già dato promettenti risultati.

Per completare lo studio della regione abbiamo anche preso in esame una quantità di materiali solidi di qualità e di origine diversissima: rocce, incrostazioni, fanghi di lagoni ecc.

Fino ad ora riscontrammo attività notevole soltanto in alcuni graniti dell'isola d'Elba e su questi come anche su altri materiali solidi stiamo ora eseguendo esperienze; una debole attività fu riscontrata pure in un fango dei lagoni di Serrazzano.

Nella prossima estesa pubblicazione esporremo anche i risultati di una serie di ricerche d'indole fisica sui fenomeni della radioattività in genere, ricerche a cui fummo indotti dalla eccezionale circostanza di poter avere sempre a nostra disposizione nel laboratorio di Larderello una presa di gas radioattivo, e di radioattività costante, che si presta assai bene alle più svariate esperienze.

Fisica terrestre. — *Risultati pireliometrici ottenuti dal 3 luglio al 21 agosto 1902 al R. Osservatorio Geofisico di Modena.* Nota di Ciro Chistoni, presentata dal Socio P. Blaserna.

I mesi di luglio e di agosto del 1902 riuscirono favorevoli per le osservazioni pireliometriche a Modena, e si sono perciò potuti raccogliere molti dati, dei quali i risultati sono esposti nelle tavole seguenti.

Si fece sempre uso del pireliometro Ångström a compensazione elettrica n. 39 coll'amperimetro S. H. 66234 e deriv. 14894. Le correzioni ed i coefficienti relativi a questi apparecchi sono già stati esposti precedentemente [1].

L'ora è data in tempo medio dell'Europa Centrale, e h esprime l'altezza media del Sole durante il tempo dell'osservazione. Con θ è espressa la temperatura media indicata dal termometro unito al periliometro; con B la pressione atmosferica in millimetri di mercurio a 0°, diminuità di 700 mm.; con t la temperatura dell'aria; con f la forza elastica del vapore acqueo e con u l'umidità relativa dell'atmosfera. Volendo ridurre B ad essere espressa in altezze che il mercurio avrebbe, qualora la sua densità fosse uguale a quella, che questo liquido acquista alla temperatura di 0°, a livello del mare ed a 45° di latitudine, conviene togliere mm. 0,031 dalla lettura del barometro ridotto a 0°, ossia da B aumentato di 700.

La colonna intestata i dà i valori dell'intensità della corrente elettrica compensatrice espressi in Amp. e la colonna intestata Q, i risultati delle osservazioni, ossia l'intensità della radiazione espressa in gr.-cal. per minuto primo e cm^2.

[1] *Sul pireliometro a compensazione elettrica dell'Ångström* (Rend. della R. Accademia dei Lincei, 1° sem. 1905, pag. 340 e pag. 451).

Modena 1902

Giorno	Ora	h	θ	i	Q	B	t	f	u	*Annotazioni*
	hm	°								
3 luglio	8.20	37,0	26,8	0,403	1,091	56,4	24,3	11,8	52	Sereno
» »	9.20	47,5	29,5	0,415	1,159	56,8	26,2	11,6	46	Id.
» »	10.20	57,3	29,0	0,429	1,238	57,0	26,2	10,3	41	Id.
» »	11.20	65,1	29,5	0,429	1,238	57,2	26,0	10,0	40	⊙ libero; Cu sparsi
» »	15.20	47,5	31,5	0,413	1,149	57,3	26,8	10,0	38	Id.
» »	16.20	37,0	32,4	0,402	1,089	57,3	26,3	11,4	45	Id.
» »	17.20	26,4	30,6	0,383	0,987	57,4	25,8	11,1	45	Sereno; leggera aureola attorno al ⊙
4 »	10.20	57,3	25,3	0,412	1,140	61,6	23,0	9,1	44	Cielo bianchiccio; aureola attorno al ⊙
» »	12.20	68,3	29,5	0,422	1,198	61,7	24,4	8,7	38	⊙ libero; Cu all'orizzonte
» »	13.20	65,0	28,8	0,413	1,148	61,4	25,6	8,5	35	Id.
» »	14.20	57,3	30,5	0,407	1,115	61,1	25,9	8,9	36	Aureola intorno al ⊙; cielo bianchiccio
» »	15.20	47,5	30,0	0,401	1,082	60,9	26,4	9,5	37	Id.
» »	16.20	37,0	30,5	0,389	1,019	60,5	26,4	9,7	38	Id.; nubi all'orizzonte Sud
» »	17.20	26,3	30,6	0,357	0,858	60,1	26,4	9,9	39	Id.
5 »	8.20	36,9	26,4	0,385	0,996	60,7	22,5	12,9	64	Aureola attorno al ⊙; cielo bianchiccio
» »	9.20	47,4	27,3	0,404	1,097	60,7	25,4	12,4	52	Id.
» »	10.20	57,2	30,0	0,412	1,142	60,5	25,6	12,4	51	Id.
6 »	8.21	36,8	26,5	0,390	1,022	56,7	25,2	12,8	53	Lieve aureola intorno al ⊙; cielo biancastro
» »	9.21	47,3	31,8	0,404	1,100	56,7	26,4	13,1	51	Id.
» »	10.21	57,1	32,5	0,412	1,144	56,7	27,6	13,6	49	Id.
» »	11.21	64,8	33,0	0,412	1,144	56,7	28,4	11,9	42	Id. e nebbia all'orizzonte
» »	12.21	68,1	32,6	0,420	1,189	56,5	29,3	10,9	37	Aureola bianchiccia attorno al ⊙
» »	13.21	64,8	31,8	0,415	1,160	56,1	30,3	10,4	33	⊙ libero; nebbia all'orizzonte
» »	14.21	57,1	32,1	0,412	1,144	55,6	30,4	10,6	34	Id.
» »	15.21	47,3	34,0	0,405	1,106	55,6	30,6	11,9	36	Id.
» »	16.21	36,8	36,2	0,391	1,031	55,5	30,9	12,1	36	Id.
» »	17.21	26,2	32,2	0,368	0,912	55,4	30,8	12,4	38	Id.
8 »	15.21	47,2	34,6	0,389	1,021	56,1	33,0	14,3	38	Cielo bianchiccio; aureola attorno al ⊙; orizzonte nebbioso
» »	16.21	36,7	36,0	0,378	0,964	55,7	33,3	13,4	36	Id.
» »	17.21	26,0	35,5	0,347	0,812	55,5	33,7	12,5	33	Id.
9 »	8.21	36,6	31,0	0,362	0,882	55,7	27,4	15,1	56	Nebbia all'orizzonte; aureola attorno al ⊙
» »	9.21	47,1	35,2	0,392	1,036	55,5	29,4	16,2	53	Id.
» »	10.21	56,9	36,4	0,395	1,053	55,2	30,4	16,1	50	Id.
» »	11.21	64,5	35,0	0,404	1,101	55,0	30,9	16,4	49	Id.
» »	12.21	67,7	35,3	0,409	1,128	54,7	31,7	16,5	48	Id.
» »	13.21	64,5	35,3	0,405	1,106	54,5	32,5	13,3	37	Id.
» »	14.21	56,9	35,5	0,408	1,123	54,1	33,1	11,9	33	Id.
» »	15.21	47,1	37,5	0,403	1,096	53,7	34,0	11,2	28	Id.

Modena 1902

Giorno	Ora	h	θ	i	Q	B	t	f	u	Annotazioni
	h m	o								
9 luglio	16.21	36,6	37,7	0,392	1,038	53,6	34,4	8,7	22	Sereno
» »	17.21	26,0	36,7	0,367	0,909	52,9	34,4	7,9	18	Id.
10 »	8.21	36,5	30,0	0,387	1,008	51,1	26,9	13,1	51	Nebbia sulla campagna: ⊙ libero
11 »	8.22	36,5	29,0	0,399	1,071	45,9	29,4	11,8	38	Lieve aureola attorno al ⊙; nebbia all'orizzonte; vento da W; 25 km all'ora
» »	9.22	46,9	29,5	0,402	1,087	46,0	29,4	8,5	27	⊙ libero; nebbia all'orizzonte; vento km 40
» »	10.22	56,7	29,5	0,417	1,170	46,4	29,5	6,5	22	Id.; vento km. 43 da W
» »	11.22	64,3	30,5	0,415	1,160	46,6	29,5	6,0	19	Id.; » » 47 da NW
» »	12.22	67,5	31,6	0,425	1,216	47,0	29,7	4,7	15	Sereno; » » 50 id. (*)
12 »	8.22	36,4	27,5	0,400	1,075	56,8	23,0	10,7	51	Aureola attorno al ⊙; nebbia all'orizzonte
» »	10.22	56,6	27,0	0,422	1,197	57,2	23,4	10,7	50	Id. e Cu sparsi
» »	12.22	67,3	32,5	0,433	1,263	57,3	24,9	8,1	33	⊙ libero; Cu sparsi
» »	13.22	64,2	32,4	0,428	1,234	57,3	25,3	6,4	27	Id.
» »	14.22	56,6	33,4	0,423	1,206	57,3	25,7	6,1	25	⊙ libero; pochi Cu all'orizzonte Sud
» »	15.22	46,8	34,6	0,419	1,184	57,1	26,2	5,6	22	Id.
» »	16.22	36,4	33,5	0,408	1,122	57,0	26,3	6,3	24	Id.
» »	17.22	25,7	32,0	0,387	1,009	57,0	25,8	4,8	21	Lieve aureola attorno al ⊙
13 »	8.22	36,3	25,4	0,404	1,096	61,2	21,4	8,4	45	Sereno
» »	9.22	46,8	25,0	0,415	1,156	61,2	23,0	9,2	44	Id.
» »	10.22	56,5	26,5	0,423	1,202	61,2	23,4	10,1	48	Id.
» »	11.22	64,1	28,6	0,425	1,214	61,3	23,9	6,9	32	Id.
» »	12.22	67,2	30,3	0,400	1,076	61,2	25,0	6,9	29	Ci-S attorno al ⊙
» »	13.22	64,1	30,6	0,407	1,115	60,8	26,1	6,3	26	Id.
15 »	8.22	36,1	30,1	0,356	0,853	57,5	25,8	14,9	61	⊙ libero; Ci sparsi verso l'orizzonte da E a Sud
» »	9.22	46,5	34,7	0,377	0,959	57,5	26,8	14,2	54	Id.
» »	10.22	56,2	34,8	0,385	1,000	57,4	27,6	13,4	49	Id.; Cielo bianchiccio
» »	11.22	63,8	33,3	0,398	1,068	57,2	28,0	12,4	44	Id.
» »	12.22	66,9	32,3	0,399	1,073	57,1	28,7	11,5	39	Cielo bianchiccio
» »	13.22	63,8	33,6	0,403	1,095	56,5	30,1	11,4	36	Aureola attorno al ⊙
» »	14.22	56,2	34,5	0,394	1,047	55,5	30,5	12,2	36	Id.
» »	15.22	46,5	37,6	0,384	0,996	54,9	31,6	12,0	35	⊙ libero; cielo bianchiccio
» »	16.22	36,1	31,9	0,359	0,868	54,1	31,7	11,6	34	Id.
» »	17.22	25,4	33,6	0,322	0,699	53,9	31,7	11,0	32	Id.
16 »	8.22	36,0	29,8	0,349	0,820	54,0	26,0	16,3	66	Cielo bianchiccio; Ci in vicinanza del ⊙
» »	9.22	46,5	30,1	0,368	0,911	54,2	27,8	15,0	54	Cielo bianchiccio; Ci sparsi
18 »	8.22	35,8	29,8	0,386	1,002	54,8	26,8	14,4	55	Sereno
» »	9.22	46,2	34,8	0,401	1,085	55,0	27,4	12,9	47	Id.
» »	10.22	55,9	29,6	0,410	1,131	55,0	28,2	12,8	46	Cielo biancastro
» »	11.22	63,3	31,3	0,409	1,127	55,0	28,7	13,2	45	Cielo bianchiccio

(*) Causa il vento impetuoso ed a raffiche, si sono dovute sospendere le osservazioni.

Modena 1902

Giorno	Ora	h	θ	i	Q	B	t	f	u	*Annotazioni*
	h m	°								
18 luglio	12.22	66,4	34,5	0,404	1,101	54,9	28,7	11,0	38	Cielo bianchiccio e aureola intorno al ⊙
» »	13.22	63,3	33,6	0,403	1,095	54,5	29,2	8,0	27	Cielo bianchiccio; Cu presso al ⊙ ed aureola
» »	14.22	55,9	33,5	0,402	1,089	54,2	29,5	10,8	36	Id.
19 »	8.22	35,6	2,80	0,364	0,891	52,6	27,8	12,8	46	Cielo bianchiccio; aureola intorno al ⊙
22 »	9.23	45,7	28,9	0,419	1,181	54,1	25,0	8,1	34	Sereno; limpido intorno al ⊙
» »	10.23	55,3	29,6	0,421	1,192	54,1	25,6	7,3	30	Id.
» »	11.23	62,6	30,5	0,425	1,216	54,0	25,8	7,1	28	Sereno
» »	12.23	65,7	30,4	0,416	1,165	53,9	26,5	6,4	25	Aureola intorno al ⊙; Cu in vicinanza provenienti da SW
23 »	8.23	35,1	23,0	0,402	1,084	57,1	20,3	10,3	58	Sereno
» »	9.23	45,6	25,3	0,415	1,156	57,2	22,2	10,3	52	Id
» »	10.23	55,1	26,0	0,426	1,219	57,1	23,1	9,7	47	Sereno; limpido intorno al ⊙
» »	11.23	62,4	26,7	0,427	1,226	57,0	24,0	9,1	43	Id.
» »	12.23	65,5	28,5	0,432	1,255	56,9	25,0	8,5	37	Sereno
» »	13.23	62,4	30,6	0,415	1,160	56,5	25,8	8,6	34	Cielo biancastro; aureola intorno al ⊙
» »	14.23	55,1	29,6	0,403	1,092	56,1	26,9	7,9	30	Cielo bianchiccio
» »	15.23	45,6	29,2	0,393	1,039	55,8	27,2	7,6	28	Cu sparsi ad WSW; cielo bianchiccio
» »	16.23	35,1	30,5	0,378	0,962	55,6	27,2	7,6	29	Cielo bianchiccio con veli intorno al ⊙
24 »	8.23	35,0	26,5	0,389	1,016	56,7	24,2	11,0	49	Sereno
» »	9.23	45,4	26,9	0,409	1,124	56,7	24,4	10,5	46	Id.
» »	10.23	55,0	31,3	0,435	1,275	56,5	25,2	10,5	44	Id.
» »	15.23	62,3	29,7	0,392	1,034	55,2	27,8	8,7	31	Ci-S sparsi
25 »	12.23	65,0	29,5	0,427	1,227	54,5	26,9	13,0	48	Aureola intorno al ⊙; Ci e Cu sparsi
» »	13.23	62,1	29,6	0,428	1,232	54,5	27,5	12,3	45	Cu sparsi; ⊙ libero
» »	14.23	54,8	30,5	0,438	1,291	54,5	28,0	11,2	40	Id.
» »	15.23	45,3	32,4	0,415	1,161	54,5	27,6	10,4	38	Cielo biancastro; aureola, Cu presso il ⊙
» »	16.23	34,9	32,9	0,406	1,111	54,4	27,6	10,1	36	Cielo biancastro ed aureola
» »	17.23	24,2	32,6	0,388	1,014	54,4	27,7	9,5	34	Cielo biancastro
26 »	8.23	34,7	26,0	0,402	1,086	58,4	24,3	13,6	61	Sereno
» »	9.23	45,1	28,3	0,417	1,169	58,4	26,2	12,9	51	Id.
» »	10.23	54,6	29,7	0,423	1,204	58,4	26,6	10,5	42	Id.
» »	11.23	61,9	31,1	0,438	1,291	58,4	27,0	10,2	38	Sereno; lucido intorno al ⊙
» »	12.23	64,8	30,9	0,451	1,370	58,2	28,2	8,8	31	Id.
» »	13.23	61,9	31,5	0,441	1,310	58,0	28,5	8,0	28	Id.
» »	14.23	54,6	31,7	0,420	1,188	57,6	29,5	7,7	25	Sereno
» »	15.23	45,1	34,4	0,403	1,095	57,3	29,8	8,8	28	Cielo biancastro
» »	17.23	24,1	36,3	0,362	0,884	56,9	29,6	9,8	32	Id.
27 »	8.23	34,6	30,5	0,392	1,035	57,4	26,5	13,5	52	Cielo bianchiccio
» »	9.23	44,9	33,1	0,406	1,111	57,6	27,4	13,5	50	Cielo biancastro

Modena 1902

Giorno	Ora	h	θ	i	Q	B	t	f	u	*Annotazioni*
	h m	°								
27 luglio	10.23	54,4	32,4	0,412	1,144	57,3	28,2	13,6	48	Cielo bianchiccio
» »	11.23	61,7	32,6	0,419	1,182	57,2	29,2	12,3	41	Id.
» »	12.23	64,6	33,0	0,414	1,155	57,0	29,7	11,4	37	Id.
» »	13.23	61,7	33,0	0,412	1,144	56,8	30,6	10,4	33	Id.
» »	14.23	54,4	33,3	0,404	1,100	56,5	30,8	10,5	32	Id.
» »	15.23	44,9	33,4	0,387	1,009	56,1	31,2	11,5	34	Id.
» »	16.23	34,6	33,6	0,365	0,898	55,7	31,2	12,0	36	Id.
» »	17.23	23,9	33,8	0,314	0,665	55,5	31,0	12,0	36	Id.
28 »	9.23	44,8	30,2	0,394	1,045	55,5	28,0	13,9	49	Cielo biancastro; veli
30 »	8.23	34,1	25,1	0,397	1,058	61,0	22,8	11,7	56	Cielo biancastro
» »	9.23	44,5	25,8	0,401	1,080	61,1	24,2	10,6	47	Id.
» »	11.23	61,1	29,7	0,404	1,098	60,8	25,0	9,1	39	Aureola intorno al ⊙; cielo bianchiccio
» »	12.23	63,9	30,3	0,403	1,092	60,7	25,7	9,4	38	Id.
» »	15.23	44,5	30,9	0,393	1,040	59,7	27,0	9,5	36	Cielo biancastro
» »	16.23	34,1	32,3	0,375	0,947	59,8	26,7	10,9	41	Aureola; Cu in prossimità del ⊙
» »	17.23	23,5	31,6	0,342	0,788	59,6	26,5	11,1	43	Aureola e cielo bianchiccio
31 »	8.22	34,0	28,5	0,376	0,951	60,0	23,8	12,4	56	Leggera aureola e cielo biancastro
» »	9.22	44,3	26,4	0,394	1,043	60,0	24,6	11,3	49	Id.
» »	10.22	53,7	30.0	0,406	1,109	60,0	25,2	10,4	44	Id.
» »	11.22	60,8	30,9	0,406	1,110	59,7	26,0	9,9	39	Aureola e cielo bianchiccio
» »	12.22	63,7	32,0	0,413	1,149	59,5	27,0	8,3	32	Id.
» »	13.22	60,8	31,4	0,406	1,110	59,0	28,0	8,8	32	Id.
» »	14.22	53,7	30,0	0,398	1,066	58,4	28,9	9,1	31	Id.
» »	15.22	44,3	32,4	0,381	0,978	58,2	29,4	9,3	31	Id.
» »	16.22	34,0	32,4	0,355	0,849	57,9	29,0	9,8	33	Id.
» »	17.22	23,3	30,0	0,327	0,720	57,7	28.8	10,6	36	Id.
2 agosto	12.22	63,2	32,1	0,382	0,983	55,9	27,5	13,6	50	Caliginoso
» »	13.22	60,4	32,5	0,376	0,953	55,1	28,4	12,9	45	Id. Ci
» »	15.22	44,0	32,4	0,361	0,878	53,9	30,0	12,0	38	aureola intorno al ⊙; Ci in vicinanza
» »	16.22	33,6	32,1	0,339	0,774	54,5	30,5	11,0	34	Cielo bianchiccio
» »	17.22	23,0	33,4	0,315	0,669	53,7	31,0	10,6	32	Id.
3 »	9.22	43,8	29,9	0,387	1,008	49,9	22,6	14,2	69	Cielo biancastro; Ci in vicinanza al ⊙
4 »	8.22	33,3	27,5	0,392	1,033	556,	24,2	13,5	60	⊙ libero su fondo celeste
» »	9.22	43,6	30,1	0,409	1,126	56,0	25,0	13,0	55	Id.
5 »	8.22	33,1	26,9	0,369	0,915	57,1	24,0	12,8	57	Cielo biancastro
» »	9.22	43,4	29,2	0,382	0,981	57,1	25.0	11,4	48	Id.
» »	10.22	52,7	30,8	0,401	1,082	57,1	25,8	11,2	45	Bianchiccio
» »	11.22	59,6	30,4	0,408	1,120	56,9	27,1	11,4	43	Id.

Modena 1902

Giorno	Ora	*h*	*θ*	*i*	Q	B	*t*	*f*	*u*	*Annotazioni*
	h m	°								
5 agosto	12.22	62,4	31,4	0,402	1,088	56,8	27,9	11,2	40	Bianchiccio ed aureola intorno al ⊙
» »	13.22	59,6	33,3	0,416	1,166	56,6	28,2	10,3	33	Biancastro
» »	14.22	52,7	31,4	0,397	1,061	56,5	28,8	9,5	32	Id.
» »	15.22	43,4	32,4	0,388	1,014	56,1	30,0	10,3	32	Id. ed aureola intorno al ⊙
» »	16.22	33,1	34,4	0,367	0,908	56,1	30,3	10,1	32	Id.
» »	17.22	22,4	31,4	0,331	0,738	56,2	29,8	10,4	34	Biancastro
6 »	8.22	32,9	21,4	0,346	0,803	58,3	26,8	14,3	54	Bianchiccio
» »	9.22	43,2	29,5	0,366	0,901	58,5	27,2	14,3	53	Id.
» »	10.22	52,5	30,6	0,389	1,019	58,7	27,3	14,1	50	Id. ed aureola
» »	15.22	43,2	31,0	0,383	0,988	57,6	29,4	13,3	44	Id. e Cu sparsi
7 »	8.22	34,7	27,0	0,328	1,723	57,2	26,4	16,0	62	Bianchiccio; aureola intorno al ⊙
» »	9.22	43,0	32,5	0,363	0,888	57,0	27,6	15,5	56	Id.
» »	10.22	52,2	31,6	0,385	0,998	56,9	27,9	15,0	53	Id.
» »	11.22	59,1	33,4	0,398	1,068	56,5	27,9	13,8	47	Id.
» »	12.22	61,8	36,1	0,396	1,058	56,3	29,1	12,1	41	Id.
» »	13.22	59,1	37,1	0,388	1,016	56,0	30,9	13,3	40	Id.
» »	15.22	43,0	32,7	0,370	0,923	55,2	31,6	13,0	38	Id.
» »	16.22	34,7	36,3	0,355	0,851	55,0	31,9	11,9	32	Id.
» »	17.22	22,1	34,9	0,341	0,784	54,7	32,4	10,0	28	Id.
8 »	8.22	32,5	30,3	0,378	0,962	55,3	27,2	10,9	41	Ci sparsi
» »	9.22	42,8	30,7	0,396	1,055	55,1	27,4	9,9	37	Ci sparsi; aureola
» »	11.22	58,9	32,6	0,403	1,094	54,7	28,5	10,1	35	Biancastro; aureola
» »	12.22	61,5	34,6	0,406	1,112	54,2	29,1	10,4	35	Bianchiccio
» »	13.22	58,9	35,2	0,400	1,079	53,7	29,9	10,6	33	Id. ed aureola
» »	15.22	42,8	33,0	0,379	0,968	53,3	31,4	11,1	32	Ci vaganti
9 »	11.22	58,6	32,9	0,414	1,155	52,2	28,7	10,2	35	Biancastro; aureola
» »	12.22	61,3	34,3	0,419	1,184	52,0	29,1	9,8	33	Id.
» »	13.22	58,6	34,6	0,411	1,140	51,7	30,2	9,6	30	Bianchiccio
» »	14.22	51,7	36,1	0,408	1,123	51,7	31,2	8,7	26	Id.
» »	15.22	42,6	37,1	0,414	1,157	51,7	31,4	6,0	18	Sereno
» »	16.22	32,3	34,3	0,390	1,025	51,9	31,5	6,9	20	Ci sparsi ed aureola
13 »	8.21	31,5	22,9	0,394	1,041	56,3	20,0	11,4	66	Sereno
» »	9.21	41,7	25,0	0,416	1,162	56,6	21,0	9,6	52	Id.
» »	10.21	50,7	25,0	0,425	1,213	56,6	20,8	8,5	47	Id.
» »	11.21	57,5	26,1	0,423	1,201	56,8	21,0	8,1	44	Cu in vicinanza al ⊙
» »	12.21	60,1	29,8	0,436	1,279	56,6	21,8	7,9	41	Cu sparsi ed aureola
» »	13.21	57,5	28,6	0,429	1,238	56,4	22,0	7,0	36	Cu sparsi; ⊙ libero
» »	14.21	50.7	26,4	0,429	1,237	56,0	22,9	6,4	32	Sereno

Modena 1902

Giorno	Ora	*h*	*θ*	*i*	Q	B	*t*	*f*	*u*	*Annotazioni*
13 agosto	15.21	41°,7	29,8	0,425	1,215	55,4	22,8	6,3	31	Sereno
» »	16.21	31,5	28,6	0,405	1,104	54,6	22,8	6,1	30	Id.
» »	17.21	20,9	31,1	0,368	0,912	54,5	22,7	6,3	32	Biancastro; aureola
15 »	8.21	31,1	24,0	0,379	0,964	55,3	21,4	12,0	64	Bianchiccio; aureola
» »	10.21	50,3	28,5	0,407	1,114	55,6	22,8	11,2	55	Id.; Ci sparsi
» »	11.21	56,9	30,3	0,415	1,159	56,0	23,1	10,5	52	Bianchiccio; aureola
» »	12.21	59,5	29,5	0,400	1,076	55,5	24,0	10,9	49	Caliginoso
» »	13.21	56.9	29,0	0,415	1,158	55,4	25,0	10,4	44	Bianchiccio; aureola
» »	15.21	41,2	30,3	0,410	1,132	55,3	25,6	10,1	41	Id-; Cu verso Sud
» »	16.21	31,1	27,9	0,378	0,961	55.0	25,8	9,8	40	Id.
16 »	8.20	30,9	24,5	0,384	0,990	58,0	22,9	13,1	63	Sereno
» »	9.20	41,0	25,9	0,397	1.059	58,0	24,0	13,0	58	Id.
» »	10.20	50,0	28,9	0,418	1,176	58,3	24,2	11,7	53	Id.
» »	11.20	56,6	30,5	0,419	1,181	58,1	24,9	10,1	43	Id.
» »	12.20	59,2	29,6	0,414	1,153	57,9	25,8	9,4	38	Biancastro; aureola
» »	13.20	56,6	29,6	0,417	1,170	57,0	26,2	7,5	28	Id.
» »	14.20	50,0	27,4	0,399	1,070	57,1	27,0	6,6	25	Id.
» »	15.20	41,0	29,1	0,392	1,034	56,8	27,6	9,2	33	Id.; Cu e Ci verso Sud
» »	16.20	30.9	31,4	0,369	0,917	56,7	27,7	9,5	34	Id.
» »	17.20	20,3	30,5	0,334	0,751	56,5	27,2	9,6	36	Bianchiccio; Cu sparsi
17 »	15.20	40,7	31,0	0,379	0,967	54,5	29,2	10,4	34	Id.
» »	16.20	30,7	30.4	0,367	0,907	54,2	29,6	9,3	30	Id.
» »	17.20	20,1	30,1	0,331	0,737	53,9	28,9	9,0	32	Id.
18 »	12.20	58,5	31,8	0,405	1,105	57,7	27,0	14,7	51	Veli sparsi; aureola
» »	13.20	56,0	31,7	0,401	1,083	57,4	27,5	12,4	47	Aureola; Cu e veli sparsi
» »	15.20	40,5	30,5	0,385	0,998	56,8	28,8	12,3	42	Bianchiccio; Cu sparsi
» »	16.20	30,4	30,9	0,369	0,917	56,6	28,8	11,8	39	Id.
» »	17.20	19,9	33,3	0,313	0,660	56,4	28,9	10,6	37	Aureola e Ci-S in vicinanza del ⊙
19 »	8.20	30,2	27,5	0,375	0,945	58,2	25,8	15,1	62	Biancastro; aureola
» »	9.20	40,3	30,2	0,385	0,997	58,5	26,4	15,9	62	Id.
» »	10.20	49,2	34,1	0,406	1,111	58,7	27,0	14,6	55	Sereno
» »	11.20	55,7	33,5	0,413	1,150	58,5	27,5	14,0	52	Id.
» »	12.20	58,2	31,8	0,420	1,188	58,0	28,6	13,4	47	Biancastro
» »	13.20	55,7	33,5	0,409	1,127	57,4	29,2	13,5	45	Bianchiccio
» »	14.20	49,2	32,5	0,389	1,020	56,9	30,1	13,2	43	Caliginoso e senza nubi
» »	15.20	40,3	32,3	0,377	0,958	56,6	30.2	13,5	42	Id.
» »	16.20	30,2	31,4	0,342	0,788	56,4	30,3	13,5	42	Bianchiccio
» »	17.20	19,6	32,1	0,320	0,690	56,3	30,2	13,5	45	Id. ed aureola
21 »	12.19	57,5	32,0	0,428	1,234	55,4	26,7	12,0	47	Ci sparsi; aureola

Mineralogia. — *Sui calcari a brucite di Teulada e sulla composizione mineralogica della predazzite* (1). Nota del dott. Luigi Peruzzi, presentata dal Socio G. Strüver.

La morte improvvisa e immatura del compianto dott. Carlo Riva non gli permise di illustrare tutto il materiale da lui raccolto nelle sue numerose escursioni; e il prof. Luigi Brugnatelli volle affidare a me l'incarico della revisione di quanto ancora non era stato studiato: io lo ringrazio qui per la fiducia dimostratami, come per i consigli che egli mi ha dato durante la preparazione del presente lavoro.

Alcuni fra i campioni di rocce portati dalla Sardegna provengono dalla zona di contatto presso Teulada, nel Sulcis; sono calcari siluriani metamorfosati per l'intrusione di masse granitiche. Già il La Marmora (2) aveva messo in evidenza i fenomeni di metamorfismo subìti dai calcari in questione, e il Riva, nella sua Memoria che pur troppo fu l'ultima e postuma (3), promettendo di svolgere più tardi l'interessantissimo argomento, ne aveva fatto soltanto un breve cenno. Nessun altro, che io sappia, se n' è poi occupato.

Nei pezzi da me esaminati il calcare è granulare — a grana media o grossolana — e abbastanza compatto. Superficialmente presenta una colorazione biancastra o grigia chiara; su frattura fresca il colore è grigiastro, ma non uniforme: vi sono zone e venature talvolta più chiare, quasi sempre però più scure del resto della massa, brune o quasi nere, come pure si osservano delle plaghe a macchie giallo-verdognole.

L'esame delle sezioni sottili al microscopio dimostra che la roccia è essenzialmente un impasto di calcite con brucite; affatto subordinati sono serpentino, periclasio, magnetite.

La calcite, che costituisce l'elemento preponderante e che si distingue subito per i caratteri ben noti, è in granuli irregolari, di dimensioni variabilissime, di rado incurvati o piegati; alcuni manifestano anomalie ottiche (biassicità). In varî punti delle sezioni si riscontrano plaghe si può dire esclusivamente calcitiche; i granuli sono allora piuttosto grandi e raggiungono anche un diametro di circa 1,5 mm. Per distinguere se insieme con la calcite vi sia anche dolomite, ho eseguito su una sezione sottile la prova microchimica con

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio mineralogico della R. Università di Pavia.

(2) A. de La Marmora, *Voyage en Sardaigne*. Turin-Paris, 1857. Troisième Partie: Description géologique, T. I, Chap. II.

(3) C. Riva, *Le rocce granitoidi e filoniane della Sardegna*. Atti R. Accad. d. Sc. fis. e mat., Napoli, vol. XII. s. 2ª, n. 9, 1904.

cloruro ferrico e solfuro d'ammonio, secondo il metodo di Lemberg ([1]); i risultati della reazione comprovano l'assenza di dolomite.

La brucite si presenta con due aspetti distinti:

in laminette e scaglie, a contorni ben definiti, trasparenti e incolore, a volte un poco incurvate: quelle tagliate normali alla base mostrano evidenti le tracce di sfaldatura secondo (0001). Non rare sono le lamine isotrope, più o meno distintamente esagonali;

in aggregati cristallini, più o meno irregolari, costituiti da fibre riunite a fasci o da scagliettine in serie, che non hanno mai disposizione radiale o a zone concentriche, ma sono sempre distribuite assai irregolarmente, piegate e contorte, talvolta limpide e incolore, talvolta con leggero intorbidamente e ingiallimento, in particolare verso le estremità, talvolta oscure e quasi opache, in causa della magnetite che vi è finamente diffusa.

Tra questi due diversi modi di presentarsi si osservano passaggi graduali.

Dei caratteri per i quali ho determinato come brucite il minerale or ora descritto, noterò dapprima l'intensità della birifrazione: infatti, nelle sezioni da me esaminate, che hanno uno spessore da 0,03 a 0,04 mm., i colori d'interferenza nelle lamine tagliate parallelamente all'asse ottico, oltrepassano appena il rosso di primo ordine. E ciò corrisponde al valore di 0,021, che si deduce dagli indici di rifrazione determinati da Bauer per la brucite ([2]) e da tutti accettati:

$$n_g = 1{,}581 \qquad\qquad n_p = 1{,}560$$

Benchè i dati del Bauer siano attendibilissimi, ho ripetuto la determinazione, e col refrattometro Abbe-Pulfrich, adoperando lamine di brucite tolte dai campioni del museo, ho ottenuto:

$$n_g = 1{,}5827 \qquad\qquad n_p = 1{,}562$$
$$n_g - n_p = 0{,}0207$$

che differisce soltanto di — 0,003 dal valore già conosciuto.

Inoltre nelle sezioni sottili, tanto per il minerale in lamine come per quello in aggregati fibrosi o a scagliette, ho potuto verificare, mediante il cuneo di quarzo, che l'allungamento è sempre negativo, e a luce convergente ho

([1]) J. Lemberg, *Zur mikrochemischen Untersuchung von Calcit, Dolomit und Predazzit.* Zeitschr. d. deut. geol. Ges. 39, 1887, pag. 489; *Zur mikroskopischen Untersuchung von Calcit, Dolomit und Predazzit,* ibid., 40, 1888, pag. 357. Le reazioni indicate da F. Hinden (*Neue Reaktionen zur Unterscheidung von Calcit und Dolomit.* Verh. d. Naturf.-Ges., Basel. 15, Heft 2, 1903) coincidono in parte coi metodi di Lemberg, la cui priorità venne rivendicata in una recentissima Nota da St. J. Thugutt (*Fritz Hinden's Neue Reaktionen zur Unterscheidung von Calcit und Dolomit.* Centralbl. f. Min. Geol. u. Pal. 1905, n. 9, pag. 265).

([2]) M. Bauer. *Ueber eine Methode, die Brechunscoëfficienten einiger Krystalle zu bestimmen, und über die Brechunscoëfficienten des Brucits.* Monatsber. d. Akad. d. Wissensch., Berlin, 1881, pag. 958.

osservato che le plaghe isotrope danno tutte la figura uniassica con carattere positivo.

I risultati dell'esame ottico sono pienamente confermati dal comportamento del minerale alla prova microchimica di Lemberg [1]; in una sezione sottile trattata a freddo con nitrato d'argento e lasciata a sè per qualche giorno, tutte le plaghe del minerale in questione divennero completamente nere, mentre gli altri elementi rimasero inalterati.

Si tratta dunque indubbiamente di brucite: ad ogni modo ho anche voluto studiarla dopo averla isolata dalla massa della roccia. Ridotti in polvere minuta alcuni frammenti del calcare, tentai la separazione in liquido di Thoulet, come pure la separazione per via chimica, ma in entrambi i casi con esito assai poco soddisfacente perchè rimaneva sempre aderente al minerale una discreta quantità di calcite. Allora, con un ago e con l'aiuto d'una buona lente, tolsi dalla polvere il minerale che potevo riconoscere come brucite perchè in lamelle incolore e trasparenti, con lucentezza vitrea tendente alla madreperlacea, mentre la calcite si presentava in granuli alquanto opachi, con lucentezza vitrea tendente alla litoidea. Le laminette separate mostravano al microscopio i caratteri ottici della brucite, ma in gran parte di esse era inclusa abbondantissima magnetite, e per eliminarla ho compiuto un'ultima separazione mediante l'ago magnetico.

Della polvere così isolata, la quale, a un nuovo esame microscopico, apparve costituita da materiale puro, una parte venne sottoposta a un saggio chimico e si comportò in modo affatto identico come la brucite, sciogliendosi senza effervescenza negli acidi, dimostrando assenza completa del calcio e dando le reazioni del magnesio; di più, alla prova microchimica, la presenza del magnesio venne resa evidente dalla formazione dei caratteristici cristallini di fosfato ammonico magnesiaco. Con parte della polvere ho eseguito la determinazione del peso specifico in Thoulet, con bilancia di Westphal, ottenendo

2,385 (a 17° C)

e questo valore corrisponde a quello del peso specifico della brucite, il quale oscilla intorno a 2,39.

E infine, sopra alcuni granuli, servendomi di liquido a indice di rifrazione conosciuto, ho misurato il potere rifrangente medio; il valore ottenuto

$$\frac{2\omega + \varepsilon}{3} = 1{,}569 \text{ (circa)}$$

corrisponde anch'esso a quello della brucite.

Tutte le esperienze riferite non permettono quindi nessun dubbio sulla natura del minerale esaminato.

[1] J. Lemberg, loc. cit.

Nei calcari di Teulada il serpentino, osservato in sezione sottile, costituisce aggregati cristallini, tondeggianti o a contorni irregolari, oppure venette che s'infiltrano fra gli altri minerali; è trasparente, incoloro o con una leggerissima tinta giallo-verdognola. A nicols incrociati le plaghe serpentinose appariscono debolmente birifrangenti e presentano la caratteristica struttura a maglia. Gli aggregati sono circondati spesso da una zona di minute fibre, pure di serpentino; in qualche caso al centro di essi si notano granuli che, per i caratteri di rifrazione e birifrazione, rendono manifesta la loro spettanza ai peridoti.

Il periclasio è disseminato nella roccia in piccoli granuli irregolari o in minutissimi cristalli ottaedrici a spigoli ben netti. Essi hanno fortissimo rilievo, sono affatto incolori o di un color verde-grigio pallidissimo; alcuni sono perfettamente isotropi, in altri le zone più esterne sono anisotrope per incipiente alterazione.

La magnetite, in granuli e ottaedri assai minuti, è diffussima, nella brucite o a contatto di essa con la calcite, ma non è mai compresa in quest' ultima.

La roccia studiata è dunque un calcare di contatto a brucite, ed offre un certo interesse, poichè i calcari brucitiferi sono piuttosto rari. Infatti, brucite in calcari metamorfosati fu trovata:

dal Sjögren (1) in un filone manganesifero con ganga prevalentemente calcare, a Nordmarken, nel Wermland (Svezia);

dal von Foullon (2) nei calcari dello Steinpass presso Imst (Tirolo), e come elemento del Gurhofiano di Windhof presso Karlstätten;

dal Genth (3) nei calcari dolomitici di Bergs Co. (Pensilvania);

ed è accennata da F. Francis William (4) fra i minerali di contatto dei sedimenti metamorfosati di Magnet Cove (Arkansas).

Analoga ai calcari di contatto di Sardegna sarebbe la predazzite, la quale pure, secondo gli studî di parecchi autori, in modo particolare di Hauenschild (5) e di Lemberg (6), consta essenzialmente di un miscuglio di calcite e brucite. Più tardi invece il Leneček (7) giunse alla conclusione che nella predazzite non v' è brucite, ma bensì idromagnesite.

(1) A. Sjögren, *Mineralogische Notizen*, V, Geol. För. i Stockholm Förhandl., 1878, 4, pag. 156.

(2) H. von Foullon, *Mineralogische und petrographische Notizen*, Jahrber. d. k. k. geol. Reichsanstalt, Wien, 1881, 31, 1.

(3) A. Genth., *Mineralogical contributions*. Americ. Philos. Soc. Oct. 2, 1885.

(4) F. Francis William, *The eruptive Rocks of Arkansas*. Annual Report of the geol. Survey of Arkansas for 1890, vol. II, 1891.

(5) G. Hauenschild, *Mikroskopische Untersuchung des Predazzites und Pencatites*. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch.. LX Bd., 1869, pag. 795.

(6) J. Lemberg, oltre i lavori citati v. *Ueber die Contactbildungen bei Predazzo*. Zeitschr. d. deut. geol., Ges., 24, 1872, pag. 187.

(7) O. Leneček, *Ueber Predazzit und Pencatit*. Tschermak's Min. u. Petr. Mitth.,

Siccome il laboratorio di Pavia possiede campioni e sezioni sottili di predazzite, ho ripetuto sopra di essi le osservazioni e le esperienze eseguite per le rocce di Sardegna, a fine di vedere in qual senso la questione dev'essere risolta.

Già l'esame microscopico delle sezioni dimostra che i caratteri ottici del minerale nella predazzite presentano con quelli della brucite nei calcari di Teulada una somiglianza tale da non potersi assolutamente ammettere ch'esso appartenga a una specie diversa, e lo studio del minerale, isolato dagli altri elementi, porta a questo risultato una sicura conferma.

Tentai la separazione per via chimica, e questa volta con miglior fortuna che non per la roccia di Sardegna; posi cioè una certa quantità di predazzite, minutamente polverizzata, in acqua distillata a cui venne aggiunto di tratto in tratto acido cloridrico fino a cessazione completa dell'effervescenza. In tal modo ottenni della polvere che, osservata al microscopio, risultò composta soltanto di brucite; di alcuni granuli, mediante liquido a indice di rifrazione noto, ho misurato anche qui il potere rifrangente medio,

$$\frac{2\omega + \varepsilon}{3} = (<)\ 1{,}570$$

che corrisponde a quello della brucite. Nell'idromagnesite invece è assai più basso, poichè il potere rifrangente è più debole; infatti le misure di Brugnatelli (1) diedero:

$$n_g = (>)\ 1{,}538 \qquad\qquad n_m = (>)\ 1{,}530$$

e Weinschenk nelle sue tabelle (2) segna:

$$n_m = 1{,}534 \text{ (circa).}$$

Dei granuli di brucite isolati ho determinato poi il peso specifico, ancora in liquido di Thoulet, con bilancia di Westphal, ottenendo

2,387 (a 20° C)

Nelle predazziti esaminate non ho trovato affatto idromagnesite, quindi, pure ammettendo che in alcuni punti tale roccia possa contenere come elemento anche questo minerale, io credo si debbano accettare i risultati di Hauenschild e di Lemberg, vale a dire che la predazzite sia costituita essenzialmente da calcite e brucite.

Neue Folge, 12, 1892, pag. 429. È strano come da alcuni il lavoro del Leneček venga citato per sostenere la presenza di brucite nella predazzite. Così: W. Bruhns in: *Beschreibung einer Sammlung von 73 Gesteine und Dünnschliffen als Belegstücke für Contactmetamorphose* (è il catalogo n. 10 A, 2ª ediz., delle collezioni Krantz).

(1) L. Brugnatelli. *Idromagnesite ed Artinite di Emarese* (Valle d'Aosta). Rendic. d. R. Ist. Lomb. d. sc. e lett., S. 2ª, vol. XXXVI, 1903.

(2) Tabellen zu E. Weinschenk, *Die Gesteinbildenden Mineralien*. Freiburg i. B., 1901.

Da quanto ho esposto mi sembra di poter concludere: i calcari della zona di contatto presso Teulada da me studiati sono sicuramente brucitiferi ed analoghi alla predazzite. In origine quei calcari erano con ogni probabilità dolomitici, come lo indicherebbe non solo la produzione di brucite e di periclasio, ma anche la formazione di peridoto e di magnetite e il fatto che quest'ultima, nella roccia metamorfosata, è costantemente associata con la brucite. Infatti le ricerche dell'Arsandaux (1) e dell'Einsenhuth (2) sopra dolomiti di numerose località hanno dimostrato che la loro composizione chimica non è in generale rappresentata dalla formola

$$Ca\,Mg\,(CO_3)_2$$

data comunemente nei trattati, ma bensì dalla formola

$$Ca\,(Mg, Fe)\,(CO_3)_2.$$

Mineralogia. — *Ulteriori osservazioni sopra i minerali del granito di Montorfano (Parisite, Ottaedrite, Zircone, ecc.)* (3). Nota di E. Tacconi, presentata dal Socio G. Struever.

Le ricerche, da me non mai abbandonate, alle cave di granito di Montorfano, ebbero nell'ultima mia gita un esito abbastanza fortunato poichè mi fruttarono la scoperta di alcuni minerali finora non segnalati in quella località. Purtroppo però anche di questi minerali, come per la gadolinite da me descritta in una precedente Nota (4), non mi fu dato di raccoglierne campioni vistosi e nemmeno molto ben cristallizzati; pur tuttavia potei identificarli perfettamente e quindi con sicurezza posso accennarne la presenza a Montorfano.

Questi nuovi minerali sono la *parisite*, la *ottaedrite*, lo *zircone*, la *tremolite* e la *galena*.

Certamente il più interessante è la *parisite* ed è appunto per la presenza di questo minerale che mi sono indotto a pubblicare la presente Nota. Di parisite se ne conoscono finora tre o quattro giacimenti in tutto: Nella valle di Muso, nella Nuova Granata, dove si trova in un calcefiro, associata a topazio, pirite e fluorite (5); a Ravalli County compresa in una matrice silicea,

(1) H. Arsandaux, *Analyse de quelques minéraux*. Bull. d. la Soc. Franç. de minéral., 24, 1901, pag. 472.

(2) K. Eisenhuth, *Beiträge zur Kenntniss der Bitterspäthe*. Zeitschr. f. Kryst. u. Min., 35, 1902, pag. 582.

(3) Lavoro eseguito nel laboratorio di Mineralogia della R. Università di Pavia.

(4) *Sopra alcuni minerali del granito di Montorfano*. In questi Rend., vol. XII, 1° sem., ser. 5ª, fasc. 9, 1903.

(5) Des Cloizeaux, *Manuel de Minéralogie*, vol. 2°, pag. 164, Parigi, 1874.

nel territorio di Montana (1); nelle sieniti augitiche della Norvegia meridionale (2) ed a Narsasuck nella Groenlandia (3), quantunque quella di questa ultima località venga dal Flink (4) distinta col nome di *Synchisite* per taluni caratteri fisici e chimici e specialmente per essere romboedrica, mentre la parisite delle altre località venne finora data come esagonale oloedrica.

Effettivamente la composizione chimica della parisite è abbastanza variabile da località a località, specialmente per ciò che riguarda la percentuale di Ce_2O_3, La_2O_3, Di_2O_3 e CaO, dal quale fatto certamente dipende la poca concordanza nelle costanti fisiche date dai diversi autori.

A Montorfano trovai la parisite in esili cristallini esagonali, lunghi al più un paio di millimetri, compresi di preferenza in una massa cloritica sottostante ad una crosta costituita da stilbite ed in piccola parte da cabasite, associati a fluorite e pirite; osservai pure alcuni cristallini profondamente impiantati nel quarzo. Il colore è leggermente giallognolo e la lucentezza sta tra la vitrea e la grassa, differendo alquanto in ciò dalla parisite di Muso che ha colore giallo-bruno, almeno nel campione che ebbi a mia disposizione (5). Il peso specifico è notevolmente superiore a quello della soluzione di Rhorbach concentrata, ma non mi fu possibile determinarlo esattamente data la poca quantità di minerale (alcuni milligrammi in tutto). Ciò per altro concorda coi valori dati da diversi autori per la parisite di altre località e che qui riporto:

	Damour (6)	Vrba (7)	Penfild (8)	Tacconi (9)	Penfild (10)	Flink (11)
Parisite di Muso	4,358	4,364	4,302	4,195	—	—
Id. di Ravalli	—	—	—	—	4,128	
Id. di Narsasuck	—	—	—	—	—	3,902

(1) Warren e Penfild. *On the Chemical Composition of Parisite and a new occurrence of it in Ravalli Co. Montana.* The American Journ. of Sc., vol. 8°, pagg. 21-24, 1899.

(2) Brögger, *Mineralien der Sudnorwegesen Augitsyenite.* Sunto sulla Zeitschrift für Krystall. und Min., vol. 16, pag. 650 e seg.

(3) Nordenskiöld, *Einige seltene Mineralien von Igaliko in Grönland.* Sunto sulla Zeitschrift für Krystall. und Min., vol. 26, pag. 85.

(4) Flink. *Mineralogische Notizen.* Sunto sulla Zeitschrift für Krystall. und Min., vol. 36. pag. 196.

(5) Tutte le osservazioni da me fatte sulla parisite di Muso e da me più avanti riportate, vennero eseguite sopra un campione che il prof. Brugnatelli si fece premura di acquistare per il Museo di Mineralogia dell'Università di Pavia, affinchè potessi eseguire le necessarie osservazioni di confronto per poter con sicurezza identificare la parisite di Montorfano.

(6) Des Cloizeaux, op. cit.

(7) C. Urba, *Mineralogische Notizen.* Sunto in Zeitschrift für Krystall. und Mineralogie, vol, 15. pag. 210.

(8) Warren e Penfild, op. cit.

(9) Determinato col metodo della boccetta.

(10) Warren e Penfild, op. cit.

(11) G. Flink, O. B. Boggild, Chr. Winter, *Untersuchungen über Mineralien Ju-*

Osservando un cristallino convenientemente frantumato, al microscopio, potei constatare la presenza di numerose laminette esagonali, ciò che denota la esistenza di sfaldatura secondo la base; tali laminette sono uniassiche, con potere rinfrangente elevato e doppia rifrazione molto energica e positiva; usando del metodo dei liquidi ad indice di rifrazione noto ottenni:

$$\omega < 1{,}648 \lll E$$

dove ω è solo leggermente inferiore a 1,648. Nella parisite di Muso constatai un comportamento non molto dissimile e cioè:

$$\omega \geqq 1{,}648 \ll E$$

Senarmont (1) dà dei valori alquanto diversi:

$$\omega = 1{,}569$$
$$E = 1{,}670$$

ed il Flink (2), per la parisite di Narsasuk, dà i seguenti indici di rifrazione, che differiscono abbastanza notevolmonte da quelli della parisite di Muso:

$$\omega = 1{,}6742 \text{ (Na)}$$
$$E = 1{,}7701 \text{ (Na)}$$

ma anche qui osservo che molto probabilmente tali differenze dipendono dalla variabile composizione chimica della parisite, variabilità che si riscontra anche in campioni diversi della medesima località, come ne fanno fede le analisi eseguite rispettivamente da Damour e S. C. Deville e da Penfild sulla parisite di Muso.

Dove però ho trovato una corrispondenza perfetta tra la parisite di Muso ed il minerale di Montorfano è stato nelle prove microscopiche e nelle ricerche spettroscopiche.

Fra le diverse prove microchimiche scelsi quella per la quale si ottiene formiato di cerio, trattando una goccia della soluzione cloridrica del minerale con una goccia di formiato di potassio, reazione questa che non è disturbata dalla presenza del calcio, che in quantità più o meno notevole è sempre contenuto nella parisite. Osservando in condizioni perfettamente analoghe, ottenni dopo circa una mezz'ora, tanto colla parisite di Muso che con quella di Montorfano, la formazione di aggregati cristallini sferoidali, che frequentemente mostrano una superficie quasi poliedrica con aspetto di pentagoni dodecaedri;

---

lianeharb. 1ª Parte, *Ueber die Mineralien von Narsasuck im Fjord von Tunwgdliarfik, Sud Grönland,* per Flink. Sunto in Zeitschrift für Krystall. und. Min., vol. 34, pag. 639.

(1) Des Cloizeaux, op. cit.

(2) G. Flink. O B. Boggild, Chr. Winter. op. cit.

assomigliano cioè perfettamente alla figura data dall' Haushöfer (1) e dal Behrens (2); questi aggregati mostrano birifrangenza energica e carattere ottico positivo. Per maggior garanzia eseguii la medesima ricerca sopra un campione di cerite, con risultati perfettamente identici.

La spettanza del minerale di Montorfano alla parisite mi si è resa evidente anche dalle ricerche spettroscopiche eseguite sulla luce riflessa dai cristallini di minerale, operando col microspettroscopio di Zeiss annesso al grande microscopio di Fuess, che porta la graduazione in lunghezze d'onda. Dopo aver messo a posto la scala per mezzo della linea del sodio potei osservare una marcatissima fascia di assorbimento compresa tra le lunghezze d'onda 573,9 e 584,2 ed un'altra fascia che da λ 521,4 sfuma verso i colori meno rifrangenti. Questi risultati, che mi furono dati tanto dalla parisite di Montorfano come da quella di Muso, concordano perfettamente colle osservazioni che, naturalmente in scala maggiore di quanto può permetterlo lo spettroscopio da me usato, vennero fatte dal Cossa (3) e dal Becquerel (4).

Basandomi quindi sulle ricerche compiute e sui risultati ottenuti, credo di poter stabilire con sicurezza la presenza della parisite nel granito di Montorfano. Terminerò dicendo che essa mostra una notevole rassomiglianza, specialmente per il colore, con quella di un campione di Kongsberg, pervenuto recentemente al Museo mineralogico di Pavia, nel quale è associata a clorite ed ha per matrice la fluorite.

Di *ottaedrite* trovai soltanto tre cristallini, di color giallo-miele, con lucentezza tendente all'adamantina e perfettamente trasparenti; sono associati a mica muscovite e presentano abito bipiramidale. Dalle misure eseguite sopra uno dei cristalli, potei constatare che risultano dalla combinazione di }110{, }113{ e }001{; il maggior sviluppo è presentato dalle facce di bipiramide, mentre la base è piccolissima; gli angoli che mi servirono ad identificare le suddette forme sono:

	Osservati	Calcolati
(110) : (113)	50°19′	50° 3′
(113) : ($\bar{1}$13)	54 1	54 34
(113) : (001)	27 8	27 $^1/_2$

Quantunque si trovi in piccola quantità, la presenza della ottaedrite a Montorfano costituisce un fatto abbastanza interessante, dato il limitato numero di giacimenti alpini di questo minerale.

(1) K. Haushöfer, *Mikroskopische Reactionen.* Brunswich, 1885.

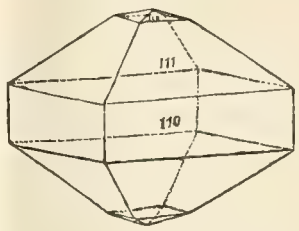
(2) Behrens, *Mikrochemischen Analysen.* Amburgo e Lipsia, 1895.

(3) A. Cossa, *Ricerche chimiche e microscopiche su rocce e minerali d'Italia. Diffusione dei metalli della Cerite,* pag. 272. Torino, 1881.

(4) H. Becquerel, *Recherches sur les variations des spectres d'absorption dans les cristaux.* Annales de Chimie et de Physique, vol. 14, pag. 170, Parigi 1888.

Trovai alcuni cristalli di *zircone* immersi nella clorite entro una geodina; sono pressochè incolori, con lucentezza vitrea e perfettamente trasparenti. Uno solo si presta a buone misure e risulta dalla combinazione di }110{, }111{, }113{; predomina la bipiramide }111{ come apparisce dal disegno; gli angoli misurati sono i seguenti:

	Osservati	Calcolati
(110) : (111)	48°25′	47°50′
(111) : (1ı1)	56 32	56 40
(113) : (1$\bar{1}$3)	34 26	33 36



L'*anfibolo* lo riscontrai in cristalli prismatici molto allungati e non terminati, impastati in una massa cloritica e caolinica. È perfettamente incoloro e trasparente; l'angolo del prisma misurato sopra un frammento di sfaldatura risultò uguale a 124°17′; i caratteri ottici mi confermarono la spettanza di questo anfibolo alla *tremolite*.

Rarissima è la *galena* in piccolissimi cubettini, che si trovano dove il granito è profondamente alterato non dagli agenti atmosferici, ma molto probabilmente da azioni pneumatolitiche.

A completare le notizie sui minerali di Montorfano, credo opportuno di aggiungere le osservazioni da me compiute su quelli già noti ed assai comuni, quali il *quarzo*, l'*albite*, ecc.

Il *quarzo* si trova in cristalli di dimensioni assai variabili; in generale quelli più grossi sono pressochè opachi e di colore biancastro, mentre sono limpidissimi e perfettamente incolori quelli più piccoli; spesso sono totalmente ricoperti da zeoliti e da clorite.

Oltre le solite forme notai, in solo cristallo però, la presenza del trapezoedro destro }11 . 2 . $\bar{4}${, come risulta dalle seguenti misure:

	Osservati	Calcolati
(11 . 2 . $\bar{4}$) : (100)	22°46′	22°47′
(11 . 2 . $\bar{4}$) : (41$\bar{2}$)	6 41	6 7

È certamente interessante ricordare il fatto che questa forma venne dallo Streng [1] riscontrata abbastanza frequentemente nel quarzo di Baveno.

[1] A. Streng, *Ueber die in den Graniten von Baveno Vorkommenden Mineralien*, Neues Jahrbuch für Min. Geol. und Paleont., 1887, vol. 1°.

Ricorderò da ultimo che a Montorfano non sono rari i geminati secondo la legge del Delfinato.

L'*albite* generalmente si trova in lamelle in accrescimento parallelo sull'ortose, ma si hanno anche bellissimi cristallini, quasi costantemente in geminazione polisintetica.

Dalle misure goniometriche potei rilevare la presenza delle seguenti forme: }010{, }110{, }1$\bar{1}$0{, }130{, }1$\bar{3}$0{, }$\bar{1}$01{, }001{, }0$\bar{2}$1{, }$\bar{2}$01{, }$\bar{1}$11{, }$\bar{1}$12{; nella tabella seguente riporto gli angoli misurati messi in confronto con quelli calcolati sulle costanti di Des Cloizeaux:

	N.	Limite	Medie	Calcolati
(110) : (1$\bar{1}$0)	4	59° 2′-59°24′	59°15′	59°14′
(110) : (010)	2	60 38 -60 55	60 46	60 26
(130) : (010)	3	30 15 -30 32	30 20	30 24
(1$\bar{3}$0) : (0$\bar{1}$0)	2	29 14 -29 36	29 25	29 58
(1$\bar{3}$0) : (001)	3	80 7 -80 30	80 19	80 9
($\bar{1}$01) : (010)	2	85 59 -86 20	86 9	86 20
(0$\bar{2}$1) : (0$\bar{1}$0)	2	46 54 -47 2	46 58	46 50
($\bar{1}$12) : ($\bar{1}$01)	3	30 8 -30 37	30 23	30 2
(0$\bar{2}$1) : ($\bar{2}$01)	3	86 34 -87 6	86 52	86 45
($\bar{1}$11) : (1$\bar{3}$0)	4	81 3 -81 31	81 20	81 42
($\bar{1}$11) : (110)	2	94 38 -94 47	94 42	94 59
($\bar{1}$11) : ($\bar{1}$10)	2	54 32 -55 2	54 47	54 57
($\bar{1}$12) : (001)	3	29 46 -30 7	29 58	29 57
($\bar{1}$11) : ($\bar{2}$01)	2	39 18 -39 30	39 24	39 17

Notevole è a Montorfano l'abbondanza della *Stilbite*, della *Cabasite* e della *Laumontite*, però a proposito di questi minerali poco ho da aggiungere a quanto scrisse lo Strüwer [1]. Per ciò che riguarda la *stilbite* dirò che si presenta frequentemente in geminati di compenetrazione secondo (001); l'aspetto di questi geminati è identico a quello disegnato da Lacroix a pag. 315 della *Minéralogie de la France* (vol. 2°, parte 1ª).

La *cabasite* si presenta costantemente in romboedri, i cui spigoli raggiungono anche qualche millimetro di lunghezza; si trova pur essa in geminati sia di compenetrazione secondo la base, sia di contatto, ma assai raramente, con asse di geminazione normale ad una faccia del romboedro }10$\bar{1}$1{; l'angolo rientrante fra i due individui venne da me misurato uguale a 171°31′, mentre il calcolato è uguale a 171°48′.

La *laumontite* è pur essa molto abbondante, ma di solito è alterata, bianca, con lucentezza quasi sericea ed opaca. L'abito dei cristalli è prismatico dato dalle forme }110{ e }001{, alle quali pare talvolta sia associata la }201{; non sono infrequenti i geminati secondo }100{.

[1] G. Strüver, *Minerali dei graniti di Baveno e Montorfano*. Atti della R. Accademia delle Sc. di Torino, 1866.

Fisiologia. — *Azione dell'ossigeno nel malessere prodotto dalla rarefazione dell'aria. Esperienze fatte sopra un orang-utan* [1]. Nota del dott. A. Aggazzotti, presentata dal Socio A. Mosso.

Alla dottrina primitiva di P. Bert che spiegava il malessere prodotto dalla depressione barometrica colla deficiente razione dell'ossigeno (cioè coll'anossiemia), A. Mosso aggiunse un altra dottrina, quella dell'acapnia, dimostrando che anche la diminuzione dell'anidride carbonica che producesi nel sangue per effetto della depressione barometrica è nociva all'organismo. Le seguenti esperienze furono fatte sopra un orang-utan per studiare l'azione dell'ossigeno e dell'anidride carbonica in diverse proporzioni, per analizzare i fenomeni di malessere prodotti dalla rarefazione dell'aria, e studiare il grado massimo di depressione a cui si poteva arrivare senza evidenti sintomi di malessere, quando l'animale in esperimento respirava un'aria sovrossigenata od un'aria ricca di acido carbonico. Giacchè l'uno e l'altro gas agiscono favorevolmente, fin d'ora lo posso dire, ho fatto un'ultima serie di ricerche in cui questi due gas contemporaneamente si trovavano in forti dosi nell'aria inspirata.

Poichè ebbi la fortuna di poter fare le mie esperienze su un animale molto evoluto, un giovane orang-utan, il cui modo di reagire all'aria rarefatta, abbiamo veduto essere assai simile a quello dell'uomo, le deduzioni e conclusioni a cui arriveremo potranno guidarci nella profilassi degli accidenti prodotti dalla rarefazione sull'uomo stesso, tanto nelle ascensioni sulle alte montagne quanto nelle ascensioni aereostatiche.

Tecnica.

In un grande gasometro ad acqua graduato, della capacità di circa 600 litri, preparavo prima dell'esperienza la miscela che volevo sperimentare, facendovi entrare per aspirazione una certa quantità di aria pura, a cui aggiungevo, secondo un calcolo precedentemente fatto, una determinata quantità di ossigeno o di anidride carbonica.

Dopo aver bene agitato la miscela entro il gasometro, ne controllavo la composizione centesimale facendo l'analisi col crisiotonometro di Grandis [2].

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di fisiologia della R. Università di Torino.

[2] V. Grandis, *Description d'un crisiotonomètre,* Arch. Ital. de Biol. XXXIX, pag. 325.

Sull'acqua del gasometro galleggiava uno strato di olio di vaselina, per impedire un assorbimento dei gas ed una modificazione nella composizione del miscuglio.

Quando la miscela era pronta, mettevo l'orang-utan sotto una campana peneumatica di vetro, della capacità di 40 litri circa, in cui poteva stare abbastanza comodamente e muoversi. Ho preferito usare una campana piccola per avere una ventilazione maggiore ed abbreviare il tempo necessario per cambiare l'aria sotto la campana.

Avendo già fatto numerose esperienze, la scimmia si era abituata, non reagiva e non si eccitava.

La rarefazione era fatta per mezzo di due pompe, mosse da un motore elettrico, esse aspiravano l'aria dalla parte alta della campana pneumatica. Essendo le pompe molto potenti, se mentre funzionavano non si fosse contemparaneamente lasciato entrare sotto la campana una certa quantità di aria, in pochi minuti si sarebbe arrivati al massimo di rarefazione. Quest'aria che doveva moderare la rarefazione e anche mantenere una buona ventilazione all'animale, entrava nella campana per la parte bassa, attraverso un foro munito di robinetto praticato nel piano di marmo su cui essa poggiava.

Regolando quest'aria di afflusso, chiudendo più o meno il rubinetto, si poteva far progredire la rarefazione a nostro piacimento. In tutte le esperienze cercai di regolare la rarefazione in modo che la pressione diminuisse gradatamente di 20 mm. di Hg al minuto primo.

La temperatura sotto alla campana oscillava fra 16° e 20°.

Mentre si faceva la rarefazione, dall'esterno della campana, coll'aiuto degli inservienti, si osservavano tutti i più piccoli mutamenti che avvenivano nell'orang-utan; dall'attenzione e dall' interessamento che esso poneva a ciò che noi facevamo intorno a lui, si giudicava della lucidità intellettuale, dai suoi atti e movimenti, dalla rapidità e sicurezza con cui essi si facevano, si apprezzava la funzionalità nervosa e muscolare. Ma ciò che per noi era indice sicuro dello stato generale dell'animale, delle sue sensazioni interne, era l'aspetto mimico, talora la sua faccia assumeva un'espressione di tristezza e di dolore. Il ritmo e la profondità del respiro erano oggetto di speciale osservazione.

Non appena la rarefazione era tale che l'orang-utan dava sintomi netti di malessere, aspetto triste e sofferente, apatia, sonnolenza, spossatezza muscolare, respiro dispnoico, la ventilazione veniva regolata in modo che la pressione restasse costante. Dopo alcuni minuti se i sintomi di malessere persistevano, facevo respirare all'animale la miscela d'aria che volevo sperimentare, mettendo in comunicazione il tubo di afflusso col gasometro: la pressione rimaneva costante.

In cinque minuti tutta l'aria della campana era quasi completamente sostituita con quella della miscela e si poteva giudicare dell'azione che questa

aveva avuto sui sintomi di malessere. Era sufficiente un tempo così breve per sostituire l'aria della campana, come più volte verificai facendone l'analisi di un campione, perchè la ventilazione era molto forte (alla pressione di 300 mm., era di 22-25 litri al m') perchè lo spazio libero della campana era relativamente piccolo, 20 litri circa, ed infine perchè le pompe aspiravano dalla parte alta della campana mentre la miscela entrava dalla parte bassa.

Se respirando l'aria della miscela l'orang-utan aveva ripreso l'aspetto normale, faceva di nuovo aumentare la rarefazione, diminuendo l'afflusso del miscuglio e osservavo il momento in cui ricomparivano i sintomi di malessere: allora l'esperienza era finita e ritornava lentamente alla pressione normale.

Azione dell'ossigeno sui sintomi di malessere prodotti dalla rarefazione dell'aria.

Descriverò cinque esperienze, tralasciando le altre che diedero risultati analoghi e le riferisco con tale ordine che va progressivamente aumentando la quantità di ossigeno contenuta nell'aria respirata.

In queste esperienze all'aria aggiungevo dell' ossigeno puro, perciò il miscuglio non conteneva mai più dell'1 - 1½ % di CO_2; questa quantità poteva essere trascurata non avendo alcuna azione.

1ª ESPERIENZA.

La miscela contiene il 38,08 % di ossigeno e il 0,14 % di anidride carbonica.

Ore	Pressione	
16,20'.	733mm	Metto l'orang-utan sotto alla campana e incomincio la rarefazione. La frequenza del respiro è normale, 20 al m'. Temperatura sotto alla campana 16° centigradi.
» 26'.	613	L'animale sbadiglia, si muove per la campana ed esamina il sostegno di legno su cui siede.
» 27'.	573	L'aspetto è normale, l'occhio vivo e attento, respiro superficiale che appena si conta, 19 al m'.
» 34'.	493	L'orang-utan si mette seduto, 22 atti respiratorî al m'.
» 37'.	413	L'aspetto è un po' malinconico, abbassa il capo ed ha l'occhio meno vivo. Respiro 24 al m'.
» 40'.	373	S'appoggia colle spalle e col capo alla campana, il respiro è più profondo, 28 al m'.
» 41'.	353	È sonnolento, il capo fa movimenti oscillatorî, un pezzo di gomma che teneva in mano gli cade.
» 42'.	323	L'aspetto è divenuto molto sofferente, il respiro irregolare, dispnoico, a scatti, frequenza 27 al m', s'addormenta.
» 44'.	»	Dorme tenendosi appoggiato alla campana.
» 46'.	»	Si sveglia, allunga le labbra, contorce la bocca, fa alcuni movimenti col capo, probabilmente ha nausea, si riaddormenta.
» 47'.	»	Faccio la ventilazione coll'aria del miscuglio, l'orang-utan continua a dormire, solo dopo un minuto ne risente l'effetto.

Ore	Pressione	
16,48′.	»	l'orang-utan apre gli occhi e guarda assumendo un aspetto meno sofferente, respiro 28 al m′.
» 49′.	»	Sta bene, il respiro è 24 al m′.
» 52′.	»	È ritornato allo stato normale, il respiro è 22 al m′ meno profondo.
» 53′.	»	Aumento la rarefazione.
» 55′.	253	Incomincia ad avere una fisonomia malinconica, il respiro è 26 al m′.
» 56′.	243	È sonnolento, respiro 28 al m′.
» 58′.	203	È divenuto sofferente, si è appoggiato alla campana e s'è addormentato, respiro dispnoico, irregolare, interciso, ha nausea.
» 59′.	»	Sta molto male, ritorno alla pressione di 733 mm.

L'orang-utan, quando la ventilazione era fatta coll'aria atmosferica, ha presentato i fenomeni di malessere alla pressione di 323 mm. con una tensione parziale dell'O_2 di 67,51 mm. di Hg, dopo un minuto che respirava l'aria sovrossigenata, i sintomi di malessere sono scomparsi e dopo tre minuti il suo aspetto era ritornato del tutto normale. L'orang-utan respirando l'aria del miscuglio, ha sopportato una rarefazione maggiore senza risentirsene, solo alla pressione di 203 mm. è divenuto sofferente e si è riaddormentato. La tensione parziale dell'ossigeno era di 77,30 mm. di Hg.

2ª. ESPERIENZA.

La miscela di aria e ossigeno contiene O_2 45,09 % CO_2 0,21 %. Temp. 16°, Barom. 734.

Ora	Pressione	
15 24′.	584mm	Messo l'orang-utan sotto alla campana incomincio la rarefazione.
» 31′.	584	L'orang-utan fa 20 atti respiratori al m′.
» 36′.	494	Il respiro è molto superficiale, si conta appena 20 al m′.
» 40′.	434	Il respiro diviene più profondo, si può contare bene 22 al m′.
» 41′.	414	L'orang-utan assume un aspetto malinconico, si mette a sedere, frequenza respiratoria 27 al m′.
» 42′.	374	Gli occhi sono socchiusi, è sonnolento.
» 43′.	354	Fa movimenti colle labbra, deglutisce, respiro 30 al m′.
» 45′.	334	Sta male, aspetto molto sofferente, respiro irregolare a scatti.
» 46′.	»	Si addormenta, poi si sveglia, fa alcuni movimenti col capo, s'appoggia alla campana e torna a dormire.
» 47′.	»	Respiro molto frequente, 40 al m′, irregolare.
» 49′.	»	Dorme, dal modo di respirare si vede che sta molto male.
» 50′.	»	Faccio passare l'aria della miscela; dopo 25″ incomincia a risentirne l'effetto, solleva il capo.
» 51′.	»	Si sveglia, apre gli occhi e guarda come istupidito, respiro 40.
» 53′.	»	Si alza, sta bene, esamina la campana, respiro 28.
» 53′.	»	Probabilmente ha un granfio nella gamba destra, si mette a sedere, piange e colle mani cerca sollevare la gamba.
» 57′.	»	Si mette tranquillo, prendendo la posizione supina, il granfio è passato perchè non si lamenta più e può muovere la gamba, respiro 26 regolare, più profondo del normale.

Ora	Pressione	
15,59′.	»	Ha un aspetto normale, guarda attentamente quello che si fa, respiro 26.
17		Aumento la rarefazione.
» 2′.	254	Si alza, esamina il sostegno e il termometro, respiro 24.
» 4′.	234	Sta ancora bene, respiro 22 al m′.
» 5′.	214	Frequenza respiratoria 26 al m′, si fa malinconico.
» 7′.	204	È sofferente, respiro profondo irregolare.
» 8′.	194	Sta molto male, respiro 30 al m′, irregolare, espirazione in più tempi, dorme.
» 9′.	184	Dorme.
		Ritorniamo gradatamente alla pressione di 734 mm.

I sintomi di malessere e il sonno sono comparsi, respirando aria normale, alla pressione di 334 mm., la tensione parziale dell'O_2 è scesa da 153,40 a 69,80 mm. di Hg; dopo 25″ che la ventilazione vien fatta coll'aria sovra-ossigenata l'orang-utan sta meglio e dopo un minuto si sveglia, la pressione può ancora essere diminuita e i sintomi di malessere ricompaiono soltanto alla pressione di 194 mm.; la tensione parziale dell'O_2 è allora di 87,47 mm. di Hg.

È degna di nota la grande frequenza di 40 movimenti al minuto che ha il respiro alla pressione di 334 mm.: dopo alcuni minuti che l'orang-utan è a questa pressione il respiro diviene molto irregolare e più lento, l'espirazione si compie in due o tre tempi, imprimendo movimenti e sussulti a tutto il corpo. Respirando l'aria sovraossigenata il respiro si regolarizza e la frequenza diminuisce, rimanendo però più frequente e profondo del normale, 26-28 atti al m′; alla rarefazione di 214 mm. ritorna molto frequente, 26-30 al m′, dispnoico e irregolare.

3ª ESPERIENZA.

Preparo una miscela contenente 55,76 % di O_2 e 0,336 % di CO_3.

Ore	Pressione	
15,30′.	731^{mm}	Metto l'orang-utan sotto alla campana. Temperatura 16°. Incomincio la rarefazione.
» 38′.	451	L'aspetto dell'orang-utan è normale. Respiro 20 al m′.
» 44′.	391	La fisonomia si è fatta triste, si manifesta la debolezza muscolare, appoggia il capo alla campana. Resp. 23 al m′.
» 46′.	341	È sonnolento, il respiro più profondo, l'aspetto è malinconico.
» 47′.	311	Sta male, cade di fianco, respiro profondo e irregolare, tiene gli occhi chiusi.
» 48′.	»	Dorme, respiro 28 al m′, affannoso, l'espirazione si fa in due tempi. Temper. 20 centigr.
» 43.′.	»	Dorme sempre, la frequenza del respiro à 28 al m′.
» 53′.	»	Faccio passare la miscela d'aria e ossigeno, dopo 40″ apre gli occhi, si sveglia.
» 55′.	311	È sveglio completamente, però tiene il capo appoggiato alla campana. Respiro 24 al m′.

Ore	Pressione	
15,57′.	»	L'aspetto è normale, tiene sempre la stessa posizione, il respiro è di 22 al m′.
» 58′.	»	Aumento la rarefazione.
16.	271	Sta bene, il respiro non si può contare perchè molto superficiale.
» 3′.	231	Ha ancora l'espressione normale, il respiro è più profondo, 24 al m′.
» 5′.	211	È sveglio, guarda ciò che facciamo, tenendosi appoggiato alla campana; respiro 24.
» 7′.	191	Assume un aspetto malinconico, il respiro è profondo, 28 al m′.
» 9′.	171	Si corica, è sonnolento, è sofferente, la respirazione è molto profonda e irregolare, 28 al m′.
» 11′.	171	Dorme, respirazione dispnoica, 24 al m′.

Ritorniamo a 731^{mm} di pressione.

Respirando aria normale, il sonno e la debolezza muscolare comparvero alla pressione di 311 mm. con una tensione parziale dell' O_2 di 69,99. La miscela con 55,76 % di O_2 fa scomparire i sintomi di malessere, solo rimane l'orang-utan appoggiato alla campana: la tensione parziale dell' O_2 è salita a 173,41.

Il respiro che era aumentato in frequenza da 20 a 28 atti al minuto primo ed era divenuto profondo, ritorna quasi normale.

Respirando la miscela posso diminuire la pressione fino a 191^{mm}, senza che l'orang-utan se ne risenta; solo a questa pressione il respiro ritorna frequente, stentato e affannoso, l'aspetto sofferente; l'orang-utan s'addormenta alla pressione di 171 mm., con una tensione parziale dell' O_2 di 95,34 mm. di Hg.

4ª ESPERIENZA.

La miscela contiene 68,08 % di ossigeno.

Ore	Pressione	
14,22′.	736^{mm}	Metto l'orang-utan sotto alla campana pneumatica e incomincio la rarefazione.
» 32′.	536	L'orang-utan sta bene, respiro 19 al m′.
» 38′.	436	Si mette seduto e s'appoggia alla campana, respiro 23 al m′.
» 40′.	396	Assume un aspetto malinconico, respiro 26 al m′.
» 42′.	356	Il respiro è divenuto più profondo, anche le narici si muovano ritmicamente cogli atti respiratorî, frequenza 36 al m′.
» 43′.	336	È sonnolento, l'aspetto è molto triste.
» 44′.	326	Dorme, il respiro è irregolare, l'espirazione si fa in più tempi, non ha la forza di sollevare il capo e le mani, l'aspetto è molto sofferente, non si può contare il respiro per la grande irregolarità.
» 45′.	»	Sempre molto sofferente, fa fatica a respirare.
» 46′.	»	Continua a dormire, respiro 30 al m′.
» 48′.	»	Faccio la ventilazione coll'aria sovraossigenata, dopo 15″ apre gli occhi.
» 49′.	»	Si è svegliato, solleva il capo, l'aspetto è meno sofferente, frequenza 25 al m′.
» 52′.	»	Ha l'occhio vivo come normalmente, respiro 22 al m′.
» 54′.	»	L'orang-utan sta benissimo, il respiro è ritornato tanto superficiale che appena si vede.

Ore	Pressione	
14,55′.	»	Aumentiamo la rarefazione.
» 59′.	236	Il respiro è un po' più profondo, 21 al m′.
15,02′.	196	Sta benissimo, si interessa di ciò che facciamo, respiro 24 al m′.
» 04′.	176	L'orang-utan s'appoggia alla campana, l'occhio è sempre sveglio, respiro 20 al m′.
» 06′.	156	Incomincia ad avere una faccia malinconica.
» 08′.	146	È divenuto sonnolento, respiro 26 al m′.
» 09′.	126	S'addormenta.

Come nelle altre esperienze, quando la ventilazione viene fatta coll'aria atmosferica, i sintomi di malessere si manifestano ad una pressione alquanto inferiore a mezza atmosfera, a 326 mm. con una tensione parziale dell' O_2 di 68,134 mm. Facendo la ventilazione con un'aria contenente 68,08 °/₀ di ossigeno, gli stessi sintomi si manifestano alla pressione di 126 mm., la tensione parziale dell'ossigeno è di mm. 85,78 di Hg.

5ª ESPERIENZA.

La miscela contiene 78,78 °/₀ di O_2.

Ore	Pressione	
16,18′.	740mm	Messo l'orang-utan sotto alla campana incominio la rarefazione.
» 29′.	360	L'orang-utan s'appoggia alla campana assumendo un aspetto triste, il respiro è profondo e frequente, 30 al m′.
» 30′.	350	È ancora sveglio, rimane appoggiato alla campana senza muoversi, respiro 40.
» 32′.	230	Diventa sonnolento, fa fatica a respirare.
» 33′.	300	Chiude gli occhi e s'addormenta, il respiro è dispnoico, irregolare, l'espirazione in più tempi, 22 atti al m′: l'aspetto è molto sofferente.
» 36′.	»	Faccio passare l'aria sovrossigenata, dopo 20″ apre gli occhi, ne risente già l'effetto.
» 38′.	»	È sveglio completamente, il respiro sempre profondo ma regolare 28 al m′.
» 41′.	»	L'aspetto è normale, il respiro più superficiale, 24 al m′.
» 42′.	»	Aumento la rarefazione.
» 43′.	280	Si mette a mangiare dei semi d'arancio.
» 47′.	200	Sta sempre bene, il respiro è regolare, 22 al m′.
» 48′.	180	L'aspetto è normale, guarda interessandosi di ciò che facciamo, il respiro è più frequente, 28 al m′.
» 49′.	160	S'appoggia alla campana, è ancora sveglio.
» 50′.	150	Diventa sonnolento e fa fatica a respirare, sta male.
» 51′.	»	È molto sofferente, il respiro è irregolare.

Respirando la miscela col 78,78 °/₀ di O_2 alla pressione di 150 mm. l'orang-utan è molto sonnolento e sofferente, il respiro irregolare, sebbene la tensione parziale dell' O_2 sia ancora di 118,17 mm.: la reazione del centro respiratorio era fortissima alla pressione di 350 mm. prima che compariscano i sintomi di malessere, quando l'animale s'addormenta il respiro diventa dispnoico, irregolare e molto meno frequente.

Per maggior chiarezza ho raccolto nella Tavola I i risultati di queste esperienze:

TAVOLA I^a.

Num. dell'esp.	Composizione dell'aria inspirata		Tensione parziale		Pressione in mm. di Hg	Altezza in m. corrispondente	Stato dell'animale
	per °/₀ O_2	per °/₀ CO_2	dell'O_2	del CO_2			
1	20,9	0,2	153,19		733		
	»	»	67,51		323	6,823	sta male
	38,08	0,193	122,99		»	»	sta bene
	»	»	77,30		203	10,528	sta male
2	20,9	0,2	153,40		734		
	»	»	69,80		334	6,556	sta male
	45,09	0,174	150,60		»	»	sta bene
	»	»	87,47		194	10,890	sta male
3	20,9	0,2	152,77		731		
	»	»	69,99		311	7,125	sta male
	55,76	0,169	173,41		»	»	sta bene
	»	»	95,34		171	11,896	sta male
4	20,9	0,2	153,72		736		
	»	»	68,18		326	6,750	sta male
	68,08	0,125	221,94		»	»	sta bene
	»	»	85,78		126	14,331	sta male
5	20,9	0,2	154,66		740		
	»	»	62,70		300	7,413	sta male
	78,78	0,064	236,34		»	»	sta bene
	»	»	118,17		150	12,941	sta male

Nella prima linea orizzontale per ogni esperienza è indicata la composizione dell'aria inspirata dall'animale quando si incomincia la rarefazione; questa aria essendo presa direttamente dall'esterno della finestra ha una composizione costante per tutte le esperienze. Vi è poi indicata la tensione parziale dell'ossigeno nell'aria inspirata e la pressione barometrica al momento in cui si incomincia l'esperienza; non v'è calcolata la tensione parziale dell'anidride carbonica perchè, non superando essa mai il 0,2 °/₀, può essere tra scurata.

Nella seconda linea è indicata la pressione parziale dell'ossigeno, la pressione barometrica e la sua altezza corrispondente in metri nel momento in cui l'orang-utan ha presentato i primi sintomi di malessere respirando aria atmosferica pura.

Nella terza linea è indicata la composizione dell'aria artificiale fatta respirare all'orang-utan non appena si sono manifestati i sintomi di malessere; è indicato il nuovo valore che assume la tensione parziale dell'ossigeno. L'indicazione « sta bene » vuol dire che i sintomi di malessere sono scomparsi respirando la miscela.

Nella quarta linea è indicata la tensione parziale dell'ossigeno, la pressione barometrica in mm., e l'altezza corrispondente in metri, al momento in cui ricompariscono i sintomi di malessere respirando l'aria della miscela. L'indicazione « sta male » indica appunto che si è rimanifestato il malessere.

Dai risultati di queste esperienze risulta evidente l'azione favorevole dell'ossigeno contro il malessere prodotto dalla rarefazione dell'aria. L'orang-utan nell'aria ricca di ossigeno può sopportare una rarefazione maggiore. La pressione alla quale si manifestano i sintomi di malessere nell'aria sovrossigenata è fino ad un certo punto proporzionale alla percentuale dell'ossigeno. Col 38,08 % di ossigeno i sintomi di malessere si sono manifestati alla pressione di 203 mm., col 45,09 % alla pressione di 194 mm., col 55,76 % alla pressione di 171 mm., col 68,98 alla pressione di 126 mm.: col 78,78 % e con percentuali anche più forti l'orang-utan non può oltrepassare la rarefazione di 126 mm, corrispondenti a 14,331 metri sul livello del mare: oltre questo limite, i sintomi di malessere si manifestano per quanto grande sia il contenuto in ossigeno. È noto che P. Bert ammetteva che gli accidenti prodotti dalla decompressione dipendevano dalla diminuita tensione parziale dell'ossigeno e concludeva dagli esperimenti che aveva fatto su lui stesso e sugli animali, che respirando un'aria sovrossigenata i fenomeni di malessere scomparivano e più non si manifestavano quantunque la pressione barometrica continuasse a diminuire.

Come si vede P. Bert dava troppa importanza all'ossigeno perchè, come già aveva dimostrato Mosso in altre scimmie, i sintomi di malessere si manifestano anche nell'aria molto ricca di ossigeno (1).

La mancanza d'ossigeno nell'aria rarefatta ha grande parte nella produzione dei sintomi di malessere, basta guardare la maggior resistenza dell'animale nell'aria sovrossigenata, ma non è essa solo la causa. Infatti la tensione parziale dell'ossigeno alla quale l'orang-utan presenta i sintomi di malessere respirando l'aria atmosferica è pressochè costante di 66 mm. circa; mentre invece respirando l'aria sovrossigenata la tensione parziale dell'ossigeno alla quale si manifestano i sintomi di malessere è assai variabile, e dipende in parte dalla quantità dell'ossigeno contenuta nell'aria inspirata; essa è sempre più alta di quando si manifestano i sintomi di malessere respirando l'aria atmosferica, così col 38,08 % di ossigeno essi si manifestano a una tensione parziale di 77,30 mm. di Hg, col 45,09 % quando la tensione parziale è 87,47 mm., col 55,76 % quando è ancora 95,34, col 68,08 % e col 78,78 %, ad una pressione parziale di 85,78 e 118,17 mm.

Si potrebbe obbiettare che coll'aria sovrossigenata arrivando a rarefazioni maggiori, si abbiano alterazioni tali nella circolazione polmonare e nel

(1) P. Bert, *La pression barométrique*. Paris, 1878; A. Mosso, *La diminuita tensione dell'ossigeno non basta per spiegare il sonno e gli altri fenomeni che produconsi nelle forti depressioni barometriche*. R. Acc. dei Lincei, vol. XIII, fasc. 12, 1° sem. 1904.

sangue da rendere sempre più difficile l'ossigenazione del sangue, e che perciò quanto minore è la pressione dell'aria inspirata, tanto maggiore debba essere la tensione parziale dell'ossigeno perchè questa ossigenazione avvenga completa. L'obbiezione non regge perchè l'orang-utan può, come vedremo in altre esperienze che descriverò nelle Note successive, sopportare senza disturbo rarefazioni molto maggiori anche colla medesima percentuale d'ossigeno, purchè nell'aria inspirata vi sia dell'anidride carbonica.

I sintomi di malessere non dipendono quindi solo dalla deficiente tensione parziale dell'ossigeno, ma discuteremo la causa di questi sintomi soltanto dopo aver descritto nelle due Memorie seguenti le esperienze sull'azione dell'anidride carbonica e sull'azione simultanea dell'ossigeno e anidride carbonica sul malessere prodotto dalla rarefazione dell'aria atmosferica. Ora mi basta osservare *che l'aria ricca di ossigeno ha un'evidente azione benefica nel malessere prodotto dalla depressione barometrica: che l'azione benefica è fino a un certo punto proporzionale alla percentuale dell'ossigeno nell'aria inspirata, ma che nelle fortissime rarefazioni i sintomi di malessere si manifestano egualmente qualunque sia il contenuto di ossigeno nell'aria respirata.*

Anatomia. — *Il comportamento del nervo vago nella sua porzione intratoracica ed addominale.* Nota preliminare del dottore Primo Dorello, presentata dal Socio F. Todaro.

Scopo di questa breve Nota preliminare è quello di richiamare l'attenzione dei cultori delle scienze anatomiche sopra uno speciale comportamento della porzione esofagea inferiore e gastrica del vago. Di questo comportamento si può trovare un accenno, che però non è scevro di inesattezze ed errori, sia nelle tavole che nel testo di opere molto antiche di anatomia, come per esempio nel « Cerebri Anatome » del Willis e nell' « Anatomia Reformata » del Bartolini. Difficilmente invece si potrebbe avere un'idea di tale comportamento leggendo i recenti trattati di Anatomia, anche i più diffusi, quasi che il desiderio di descrivere con soverchia cura i più minuti particolari abbia impedito di osservare il fatto nelle sue linee generali. Del resto anche la facilità, colla quale gli anatomici nei loro trattati ammettono che la parte inferiore o caudale dell'esofago abbia ruotato attorno al proprio asse longitudinale per accompagnare la corrispondente ruotazione dello stomaco, e che abbia in questo movimento trascinato seco i due vaghi, in modo che il sinistro è divenuto anteriore ed il destro posteriore, sta a mostrare come sia stato erroneamente interpretato il comportamento sia anatomico che embriologico di quella porzione del vago, che si trova in rapporto colla parte caudale dell'esofago.

Se noi passiamo in rivista la maggior parte dei più recenti e diffusi trattati di Anatomia Descrittiva, come il Testut, il Gegenbaur, il Poirier et Charpy ecc., notiamo come essi siano concordi nell'affermare che i vaghi, passati dietro i due bronchi, in corrispondenza dei quali formano i plessi polmonari riuniti tra loro da abbondanti anastomosi trasversali, si presentano sotto la forma di cordoni multipli, ripetutamente anastomizzati tra loro per formare il plesso esofageo, finchè il vago sinistro, raggiunta la faccia anteriore del cardias, si continua nel plesso gastrico anteriore, il vago destro, costeggiando la faccia posteriore del cardias, si continua nel plesso gastrico posteriore. Sicchè da tale descrizione anatomica risulterebbe che il vago sinistro si distribuisce, se non esclusivamente, almeno prevalentemente alla faccia anteriore dello stomaco, il vago destro alla faccia posteriore. Invece questo concetto è molto lungi dal corrispondere alla realtà.

Infatti, avendo avuto occasione di fare numerose dissezioni della porzione toracica ed addominale del vago, io ho potuto veramente rilevare che nella maggior parte dei casi i vaghi al di sotto del plesso polmonare posteriore si dividono in numerosi rami di volume non molto grande, i quali incrociandosi ed anastomizzandosi dànno origine al plesso esofageo, la parte anteriore del quale si continua col plesso gastrico anteriore, mentre che la parte posteriore si continua col plesso gastrico posteriore. Ma di fronte a questi plessi esofagei e gastrici inestricabili, i quali formano quello che Wrisberg chiamava « elegans spectaculum », e nei quali è assolutamente impossibile, coi metodi ordinarî ed unicamente anatomici di ricerca, riconoscere il comportamento e la speciale partecipazione di ciascuno dei due vaghi, troviamo dei plessi molto lassi a grossi cordoni, di aspetto quasi schematico, nei quali è abbastanza facile riconoscere il particolare comportamento di ciascuno dei due vaghi.

Osservando accuratamente questi ultimi casi e riducendo i fatti alla loro espressione più semplice, si può descrivere il comportamento dei due vaghi nella regione in parola nel seguente modo. Il vago di destra poco sotto il plesso polmonare si divide in due rami principali, o, se si vuole adoperare un'espressione più corrispondente al frequente reperto anatomico, in due gruppi di rami, uno anteriore ed uno posteriore; e così pure il vago di sinistra si divide in due rami o gruppi di rami, uno anteriore ed uno posteriore. I due rami anteriori del vago di destra e di quello di sinistra convergono tra loro lungo la faccia anteriore dell'esofago e si riuniscono in un cordone od in un gruppo di cordoni, che gli anatomici chiamano ancora vago di sinistra, ma che io invece per maggiore esattezza di linguaggio propongo di chiamare *tronco comune anteriore dei vaghi*; questo tronco si continua col plesso gastrico anteriore: i due rami posteriori dei vaghi alla loro volta convergono tra loro lungo la faccia posteriore dell'esofago e si riuniscono lungo questa faccia in un tronco od in un gruppo di rami, che io chiamerò *tronco comune posteriore dei vaghi* e dal

quale si vede partire il plesso gastrico posteriore. I due tronchi comuni dei vaghi, anteriore e posteriore, proseguono il loro cammino lungo la piccola curvatura dello stomaco, scorrendo alla distanza di 1 o 2 cm. l'uno dall'altro, divisi generalmente in più rametti, giungendo fino in vicinanza del piloro ed anastomizzandosi tra loro e con altri nervi di natura simpatica.

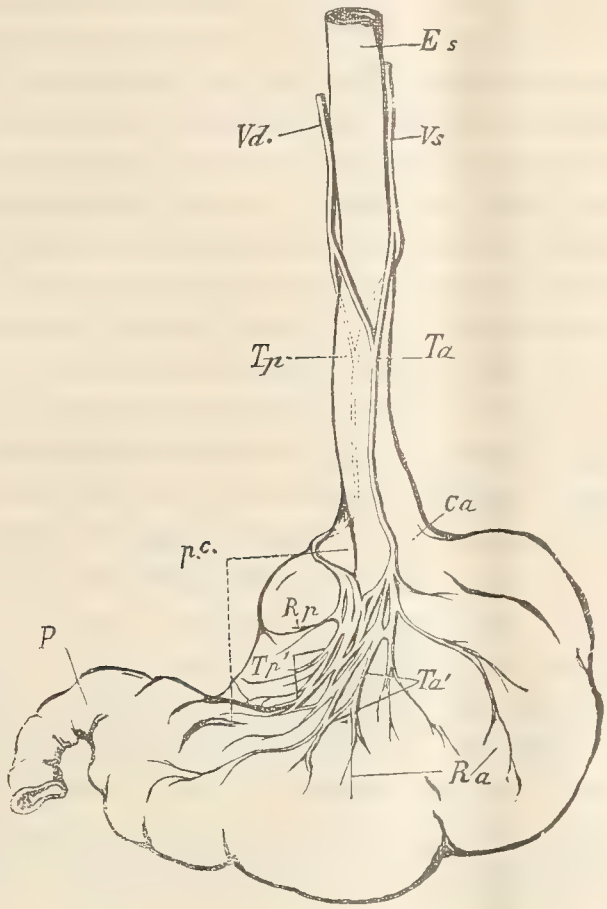


Figura schematica rappresentante lo stomaco umano visto dall'innanzi ed un po' dall'alto in modo da scoprire la piccola curvatura in tutta la sua estensione. — *Es.* Esofago. — *Ca.* Cardias. — *P.* Piloro. — *pc.* Piccola curvatura. — *Vs.* Vago di sinistra. — *Vd.* Vago di destra. *Ta.* Tronco comune anteriore dei vaghi. — *Tp* Tronco comune posteriore dei vaghi. — *Ta'.* Prosecuzione del tronco comune anteriore. — *Tp'.* Prosecuzione del tronco comune posteriore lungo la piccola curvatura. — *Ra.* Rami per la faccia anteriore dello stomaco. — *Rp.* Rami per la faccia posteriore.

La figura schematica qui unita mostra chiaramente il comportamento dei due vaghi.

Non mi estenderò per ora sopra ulteriori dettagli, riserbandomi di farlo nella Memoria per esteso, che vedrà la luce fra breve e che sarà corredata dalle figure necessarie a mostrare i comportamenti speciali nei singoli casi, ma mi contenterò per ora di accennare alle ragioni per le quali un fatto così importante non ha destato l'attenzione degli anatomici, anzi sembra essere

sfuggito del tutto. Tali ragioni consistono in parte nel modo asimmetrico col quale si dividono i due vaghi, poichè quasi sempre è diversa l'altezza in corrispondenza della quale ha luogo la divisione nei due lati, ma più che altro si debbono cercare nel fatto che ciascun ramo, risultante dalla divisione del vago di destra o di sinistra, invece di presentarsi come un unico cordone, si presenta per lo più formato da un certo numero di filamenti, i quali, prima di raggiungere il corrispondente tronco del lato opposto, possono ancora suddividersi ed anastomizzarsi tra loro. Così per esempio, se il vago di sinistra si divide in un tronco anteriore unico e compatto ed in uno posteriore dissociato invece in numerosi filamenti, ci parrà che detto vago si continui interamente col tronco anteriore ed avremo proprio l'impressione come se il vago di sinistra nella sua porzione terminale si aggirasse attorno al lato sinistro ed alla faccia anteriore dell'esofago. Tutte queste circostanze, variamente combinandosi, nascondono e mascherano spesso talmente l'essenza dei fatti da renderne quanto mai difficile l'esatta interpretazione.

Io stesso, malgrado le numerose preparazioni studiate e la chiarezza che alcune di esse presentavano per una razionale interpretazione dei fatti, non sarei potuto giungere ad una certezza assoluta del reale comportamento dei vaghi, se non mi fosse stato di valido sussidio il chiarissimo reperto embriologico e la conferma per mezzo dell'esperienza fisiologica.

Lo studio di un certo numero di embrioni di maiale e di nottola (Plecotus) mi ha mostrato che i fatti da me rilevati nell'uomo adulto si ritrovano in uno stato molto più semplice durante le prime epoche embrionali, ed anzi in un embrione di maiale di mm. 16 di lunghezza ho potuto trovare un comportamento, il quale è ancora più semplice di quello rappresentato nella figura schematica, non essendosi ancora fatte evidenti le anastomosi fra i due tronchi comuni del vago, che decorrono uno presso l'altro lungo la piccola curvatura dello stomaco.

La prova fisiologica invece si può ricavare da un lavoro del collega V. Ducceschi, pubblicato proprio in questi giorni nel secondo volume dell'*Archivio di Fisiologia*. In questo accurato lavoro sperimentale il Ducceschi, mettendosi al sicuro dagli errori che potevano derivare dalle altre sorgenti dell'innervazione gastrica, ha studiato le funzioni del vago, mostrando come ciascuno dei due vaghi si distribuisce uniformemente allo stomaco in tutta la sua estensione. Dalle sue esperienze risulta come lo stimolo di un solo vago nella regione cervicale, quando l'altro sia stato tagliato allo stesso livello, produce reazioni motorie in tutta l'estensione dello stomaco e così pure che il taglio di un solo vago non produce in nessun punto dello stomaco diminuzione della sensibilità con speciali localizzazioni: il che vuol dire che ciascuno dei due vaghi partecipa in modo uniforme all'innervazione tanto sensitiva che motrice sia della parete anteriore che della parete posteriore dello stomaco.

Mettendo dunque in rapporto le osservazioni anatomiche ed embriologiche da me fatte colle esperienze fatte dal Ducceschi, io mi credo autorizzato a formulare le seguenti conclusioni:

Quel complesso di nervi, dipendenza del vago, che si trova sulla faccia anteriore della parte inferiore dell'esofago e del cardias, e che gli anatomici hanno considerato come la continuazione del vago di sinistra, non è nemmeno in modo approssimativo la prosecuzione del solo vago sinistro, ma invece risulta dalla riunione di un certo numero di fibre dei due vaghi, i quali vi partecipano in modo presso a poco equivalente: ad esso perciò spetta il nome di *tronco comune anteriore dei vaghi.* E così pure il complesso nervoso posto sulla faccia posteriore del cardias e della porzione inferiore dell'esofago non si può considerare come la continuazione anche solo in massima parte del vago di destra, ma invece si deve ritenere come risultante dalla fusione dei rami posteriori dei due vaghi, quindi ad esso spetta il nome di *tronco comune posteriore dei vaghi.*

Rimane così senza alcun fondamento l'affermazione che in corrispondenza della parte inferiore dell'esofago il vago di sinistra si aggiri dall'indietro all'innanzi e da sinistra verso destra per situarsi sulla faccia anteriore del viscere, e che il vago di destra compia il movimento inverso per raggiungere la faccia posteriore dell'esofago e del cardias.

Patologia. — *Contributo sperimentale alla conoscenza della eredità nella infezione pneumococcica latente.* Nota del dott. Luigi Panichi, presentata dal Socio G. Tizzoni.

Il passaggio dei microbi dalla madre al feto, avvenga per mezzo dell'uovo o del circolo placentare, sia quindi il trasporto germinale o placentare, rappresenta una questione che si può dire risoluta dalla pratica e dall'esperimento per molti germi: *carbonchio* (Strauss, Wolff, Paltauf); *tifo* (Eberth, Ernst, Hildebrand, Chantemesse e Widal ecc.), *cocchi piogeni* (Auche, Lebedeff, Fränkel e Kiderlen); *febbre ricorrente* (Spitz) (1), *pneumococco* (Foà e Bordoni-Uffreduzzi (2), Netter (3), Viti (4); Carbonelli (5) ecc.); *colera dei*

(1) Queste notizie sono riferite da Kolle e Wassermann nell'*Handbuch für pathogenen Mikroorganismen,* Bd. II, pag. 380, 1903.

(2) Foà e Bordoni Uffreduzzi, *Ueber die Abort veranlassende Wirkung des Meningo Kokkus und sein Uebertreten von der Mutter zum Foetus.* Ref. Baumgarten's Jahr. 1887, pag. 41.

(3) Netter, *Trasmission intra-utérine de la pneumonie et de l'infection pneumonique chez l'homme et dans l'éspèce animale.* Ref. Baumgarten's Jahr. 1889, pag. 85.

(4) Viti, *Contribuzione allo studio della infezione pneumonica congenita.* Ref. Baumgarten's Jahrb. 1890, pag. 64.

(5) Carbonelli, *Infezione congenita di un feto di madre sana.* Ref. Baumgarten's Jahr. 1891, pag. 90.

polli (Malvoz). Anzi alcuni autori credono che i germi del carbonchio (Latis) (1) e del tifo (Freund e Lewy) (2) più voluminosi dello pneumococco passino perfino attraverso la placenta visibilmente integra; mentre da principio si ritenevano necessarie gravi lesioni di questa, specie le emorragie. Tali complicanze, che potrebbero dirsi concause nel fenomeno della trasmissione batterica ereditaria, indicano apertamente che i fatti venivano osservati durante la malattia acuta. Ma perchè in questa il tumulto dei fenomeni morbosi preparava difficoltà di studio e di interpretazione, più ampie furono le ricerche in rapporto coi morbi a lento decorso: tubercolosi, lepra, sifilide. Tuttavia nello studio sperimentale dei processi morbosi ultimi ricordati, pur facendo la pratica giornaliera constatare gli effetti trasmessi dai genitori alla prole, si incontrano altre difficoltà, diverse da quelle che accompagnano i processi acuti, ma egualmente insormontabili almeno fino ad ora. — Così se per la lepra e per la sifilide noi conosciamo i rapporti che si stabiliscono fra prole e genitori, non ci è possibile la riproduzione sperimentale dei fatti perchè per la prima malattia non abbiamo un animale da laboratorio sensibile, e ci sfugge ancora la conoscenza dell'agente patogeno per la seconda. Risultati di eccezionale importanza ha fornito alla scienza il compianto Maffucci colle sue mirabili ricerche sulla Tubercolosi: ma la lentezza di sviluppo che ha il germe corrispondente fa sempre desiderare la possibilità di ripetere lo studio con altro germe più facilmente coltivabile e capace di accrescersi per rapido sviluppo.

In questo stato di cose la condizione della lunga (per mesi) e latente permanenza cui, secondo le ricerche compiute dal prof. Tizzoni e da me (3), può andare soggetto lo pneumococco nell'organismo animale, si presentava opportuna per ristudiare l'argomento dell'eredità (4) sotto un aspetto diverso, nuovo e vantaggioso. Il vantaggio per di più doveva essere molteplice: alla facile coltivazione del germe si aggiungeva il fatto di appartenere lo pneumococco, sebbene le ricerche che sto per riferire si ricollegano ad uno stato in cui l'attività sua era divenuta lenta, al gruppo dei virus capaci di dare malattia con decorso acutissimo, di giorni e di ore, tanto nell'uomo quanto

(1) Latis R., *Ueber den Uebergang des Milzbrandes von der Mutter auf den Foetus und über die Veränderungen in die Gefässen, welche der Milzbrand hervorbringt.* Ref. Baumgarten's Jahr. 1891, pag. 164.

(3) Freund W., und Levy E., *Ueber intrauterine Infection mit Tifus-bacillus.* Ref. Baumgarten's Jahr. 1895, pag. 297.

(3) Tizzoni e Panichi, *Sulla distruzione dello pneumococco del Fränkel nel sangue degli animali immunizzati e ipervaccinati.* Memorie della R. Accademia delle Scienze dell'Istituto di Bologna. Tomo I (serie VI), 1904, e Archivio di Farmacologia sperimentale e Scienze affini, vol. III, fasc. IX-X, 1904.

(4) La parola eredità viene usata da me per rendere semplice l'espressione, non nel senso che ha nel caso di trasmissione ereditaria dei caratteri fisiologici per mezzo dell'elemento germinale (uovo-spermatozoo) dai genitori alla prole.

nell'animale: virus che male si prestano, come dissi, per lo studio dell'eredità.

La condizione poi della latenza del germe ha una speciale importanza sia per il modo insidioso con cui si effettuerebbe l'eredità patologica, sia perchè fino ad ora si sono studiati sulle prole gli effetti della malattia in atto (pure per la Tubercolosi); mentre in pratica non è questo il caso più frequente: giacchè l'uomo malato esercita il còito meno del sano, che può nullameno ospitare un germe latente e trasmissibile al figlio. — Avuto riguardo a queste circostanze, che danno alla ricerca un carattere nuovo, e al grande interesse dell'argomento, le indagini che sono per esporre saranno sempre scarse; sebbene io abbia cercato di svolgerle sotto varî rapporti: ma intanto, nella lusinga di poterle aumentare in seguito, mi preme di informarne nelle parti certamente stabilite del complesso problema da risolvere. Di questo si deve considerare l'elemento batteriologico, chimico ed anatomopatologico, sia che entri in causa la sola madre o il padre soltanto, o entrambi i genitori. Riserbandomi di indagare, a tempo opportuno, se i discendenti da genitori pneumococcici (vale a dire vaccinati in alto grado contro il germe o semplicemente portatori del parassita in seguito ad infezione lieve) dimostrano fatti anatomici anormali; mi è parso necessario stabilire per primo se il microbo, ospite latente della madre e del padre passa nel feto, se questo trasporta poi dalla nascita proprietà immunizzanti per sè e, per mezzo del suo siero, trasfusibili ad altri animali.

Corrispondentemente ai quesiti esposti, ho riscontrato lo pneumococco nel sangue di conigli nati da madre infetta e da padre mai trattato [1].

Per precisare ancora meglio le condizioni di questa esperienza, aggiungerò che furono accoppiati il 6-XI-04, un coniglio grigio normale ed una coniglia grigia, la quale aveva circolante nel sangue lo pneumococco fin dal 6 febbraio 1904 in seguito a vaccinazione fondamentale con virus e siero. Verso [2] i 10-XII-04 nascono 5 figli, con manto grigio; e per quanto a 100 giorni di età il peso dei singoli individui varî fra un massimo di gr. 1460 ed un minimo di gr. 1100, pure sviluppano tutti con apparenza egualmente buona. Io nulla posso dire sullo stato anatomico della placenta durante la gravidanza; ma lo si deve supporre normale in considerazione del lungo periodo che la coniglia trascorse, dal momento in cui fu infettata fino al parto, sempre senza il più lieve fenomeno di malattia. Lo pneumococco fu ripreso dal sangue dei figli, colle solite modalità di tecnica ricordate in

(1) Per brevità dirò « normale » il padre o la madre mai sottoposti a trattamento con virus pneumococcico.

(2) La data della nascita nelle singole osservazioni è approssimativa e potrà variare di 1-2 giorni dalla reale, perchè veniva preparato alla coniglia un nascondiglio (dove nidificasse), che non si ispezionava quotidianamente per non disturbare l'animale.

altre pubblicazioni, il 1° aprile 1905 (cioè 4 mesi circa dopo la nascita) e più tardi ancora.

Sui caratteri morfologici, colturali e patogenetici del germe ripreso dalla prole, riferirò in seguito.

Molto più interessante della ricordata osservazione doveva riuscire questa seguente, in rapporto all'accoppiamento di una coniglia normale grigia con un maschio, nero, immunizzato ad alto grado. Il coniglio in parola aveva avuto la vaccinazione fondamentale con virus e siero il 19-III-04: e con successivi rinforzi a dose crescente era giunto a sopportare c. c. 1,2 di virus iniettato in una sola volta. A questo periodo di vaccinazione, la quale fu poi sospesa, il siero dell'animale aveva un alto potere immunizzante, riuscendo a salvare altro coniglio nella proporzione di c. c. 0,5 di siero per Kg. 1 di peso, contro un virus rapidamente mortale.

La prole nacque nei primi giorni di novembre 1904, mentre i genitori esano rimasti insieme fin dal 25 settembre 1904. Si ebbero quattro figli; due grigi, uno bianco ed un altro nero; i quali svilupparono bene e senza differenze apprezzabili, tanto che il peso variò pochissimo fra i quattro individui: così a 50 giorni di età pesavano rispettivamente:

grigio 1°	gr.	830
„ 2°	„	850
nero	„	820
bianco	„	930

e già dopo 4 mesi di vita avevano raggiunto un peso di:

grigio 1°	gr.	1850
„ 2°	„	2050
nero	„	2050
bianco	„	2050

Per la ricerca dello pneumococco fu preso sangue ai 4 giovani conigli il 1° gennaio 1904 e se ne ebbe lo sviluppo già dopo 24^h da quello di due (un grigio e il bianco); allo scopo di avere la riprova per la presenza del germe in questi e per la mancanza negli altri, si ripetè la presa del sangue in varî giorni successivi, come viene riassunto nella sottoposta tabella:

Coniglio	1.I.05	5.I.05	9.I.05	1.II.05	9.II.05	11.II.05	14.II.05	17.II.05	19.II.05	21.II.05	18.III.05	12.V.05
Grigio I	—	+	....	—	—	—	—	—	—	—	—	+
Grigio II	+	—	+	—	—	—	—	—	+	—	—	....
Bianco	+	+	....	—	—	—	—	—	—	—	+	....
Nero	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	....

+ = sviluppo del germe dal sangue messo in coltura;
— = sterilità del sangue messo in coltura;
.... = mancata presa di sangue nel giorno indicato.

Dai 12 esami batteriologici del sangue risulta dunque evidente e certo, per la concordanza dei fatti, che in tre figli lo pneumococco esisteva nel circolo sanguigno e vi si mantenne per più di 6 mesi, sebbene durante questo periodo non tutte le prove siano riuscite positive. Costantemente sterile rimase il sangue del figlio nero.

Non credo sia superfluo aggiungere che il sangue ed il latte della coniglia (madre) messi in coltura il 2 gennaio 1905, non dettero sviluppo a qualsiasi germe; mentre il sangue del coniglio padre dimostrò la presenza dello pneumococco ai 18.XI.04 e ai 18 gennaio 1905.

Per quanto la possibilità della trasmissione ereditaria di fronte allo pneumococco da padre a figlio rimanesse coi fatti ricordati in modo certo stabilita, volli ripetere l'esperienza una seconda volta servendomi dello stesso padre col quale accoppiai una nuova coniglia normale, bianco-grigia. L'unione cominciò al 3 gennaio 1905 e verso il 9.II.05 si trovarono nati 5 figli; tutti dal manto nero, meno uno che aveva qualche chiazza bianca, che aveva cioè uno « stacco di difetto », secondo la nomenclatura proposta da van Rynberk (1).

Lo sviluppo della prole in principio non fu floridissimo e a 50 giorni di età il peso massimo raggiunse gr. 490, il minimo gr. 400: in media si aveva un peso di gr. 450 circa, mentre alla stessa epoca il peso medio dei figli avuti nella precedente covata era di 850 circa.

Forse in rapporto con questa mancata fioridezza di sviluppo si deve giudicare la morte di un figlio, avvenuta il 28. IV. 05 in breve tempo, senza diminuzione di peso (da gr. 530 a 450) e senza lesione apprezzabile macroscopicamente alla necroscopia: quantunque nel suo intestino fosse reperibile qualche rarissima forma di coccidio, colle apparenze di cisti duratura (2).

La ricerca dello pneumococco dal sangue dei 5 figli ebbe i seguenti risultati:

	25.II.05	14.III.05	15.IV.05	12.V.05
Nero I	+	+	—	....
» II	—	—	—	+
» III	+	+	—	....
» IV	+	+	+	+
Bianco nero V	—	+	+	....

Il sangue della coniglia madre, anche in questa osservazione, come nella precedente, rimase sterile per quanto se ne sia ripetuta la coltura per più

(1) Van Rynberk, *Sui disegni cutanei dei vertebrati in rapporto alla dottrina segmentate*. Rend. della R. Accademia dei Lincei, 1° sem. 1905, vol. XIV, fasc. 7°.

(2) Pfeiffer L., *Die Protozoen als Krankheitserreger*. Jena, 1891.

volte: aggiungo pure che la madre (come l'altra) non dimostrò qualsiasi risentimento morboso generale o locale per aver ricevuto sperma con presenza di pneumococco.

La corrispondenza nel reperto batteriologico ematico delle due generazioni si ritrova in altro particolare; *in entrambe* qualche figlio dimostrò il proprio sangue più frequentemente fertile di quello del compagno. A differenza però dell'osservazione che precede, in cui un figlio non dimostrò mai germi, nell'ultima tutti i figli avevano dimostrabile lo pneumococco nel sangue. Per questi fatti si *deve ammettere il passaggio del germe* (pneumococco) *dal padre pneumonico alla prole attraverso la madre normale, che ne rimane batteriologicamente libera.*

Io per ora non posseggo dati per stabilire le modalità di siffatto passaggio, vale a dire per risolvere la questione del trasporto del germe; il quale potrebbe viaggiare e giungere all'uovo coll'unico spermatozoo fortunato fra i molti nella gara per unirsi coll'elemento femminile, ovvero potrebbe essere trasportato nell'embrione da altre cellule e per altra via.

Si sa, e lo stesso Maffucci [1] lo ricorda per identica considerazione a riguardo del bacillo tubercolare, che dopo il còito lo sperma non consumato per la fecondazione, e quindi si potrebbe dire molta parte dello sperma rimane sulla mucosa dell'utero fino a che non ne viene tolto dai leucociti i quali abbondano sulla superficie della mucosa al principio della formazione embrionale e che alla loro volta possono essere presi dalle cellule del blastoderma, quando non si hanno ancora le connessioni vasali fra embrione e madre. Senza volere esagerare il valore di poche mie ricerche fatte fino ad oggi per conoscere i rapporti fra sperma e peneumococco posso aggiungere che da alcuni conigli infettati con virus pneumococcico da 3-4 mesi, e quindi aventi con ogni certezza il germe nel loro organismo (secondo i fatti stabiliti per altre ricerche) [2] ho coltivato più facilmente il germe dallo sperma che dal sangue sebbene per questo la quantità di materiale (sia pure sempre piccola) messa in coltura fosse maggiore che per quello.

Informo subito che per raccogliere lo sperma senza che vi si mescolasse sangue, il quale avrebbe potuto alterare il risultato della ricerca batteriologica se fosse stato presente anche in esso lo pneumococco, mi avvalsi di questa tecnica (che fu pure seguita dal Maffucci): dissanguare l'animale, aprire la parte superiore della vescica spermatica (stirata in alto) con ferro rovente, aspirare dalla parte bassa della vescica il contenuto con tubo di vetro sterilizzato.

(1) Maffucci, *Ricerche sperimentali intorno alla tossina e bacilli tubercolari contenuti nello sperma di animali tubercolotici.* Rivista critica di clinica medica, anno III, n. 7-8, 1902.

(2) Tizzoni e Panichi, loc. cit.

Constatai ancora una più rapida rivirulentazione del germe ripreso dallo sperma di fronte a quello ricavato dal sangue.

Con queste sommarie notizie, riportate per incidenza, non intendo chiudere la serie delle indagini che mi sono proposto di compiere per stabilire le probabili molteplici vicende riservate allo pneumococco nell'organismo che lo sopporta: ma per le notizie da me riferite sullo sperma non si hanno certo fatti in contrario per ritenere più probabile il trasporto dello pneumococco per mezzo dei leucociti dello sperma rimasto sulla mucosa uterina: essendo difficile, pur non negandone la possibilità, che il germe viaggi sull'unico spermatozoo fecondante. Nè contro le esperienze del Friedmann (1), per quanto passibili di critica, si hanno ragioni per non ritenerle di grande importanza: d'accordo con l'autore ricordato converrebbe ammettere che l'agente infettante può arrivare dal padre al figlio per mezzo dello sperma ma non direttamente per il veicolo dello spermatozoo.

Accettando questa interpretazione la via germinale per il trasporto dell'agente patogeno verrebbe ad avere per l'elemento maschile un'importanza secondaria; come tale deve forse considerarsi per l'elemento femminile, perchè per i mammiferi in genere e per l'uomo in specie non possono valere in ogni particolare i risultati ottenuti sull'uovo di uccelli (pollo) e degli insetti [pebrina per il baco da seta (Pasteur), febbre del Texas per le zecche (Th. Smith)], se si considerano le differenze biologiche fra le uova di questi e di quelli: negli ultimi (uccelli, insetti) si hanno uova meroblastiche, nei primi (mammiferi) oloblastiche.

Messa da parte per ora tale questione, che può dirsi d'ordine generale, rimane dimostrato nel fatto specifico che lo pneumococco, circolante nel sangue del coniglio allo stato latente;

1° si ritrova nello sperma del maschio;

2° passa dal padre al figlio senza diffondersi nella madre:

3° il trasporto del microbio può avvennire senza danno (almeno nei tre accoppiamenti da me osservati) per la madre e per i figli.

Di questi tre fatti il primo si ripete anche per la tubercolosi; la quale però si comporta diversamente, secondo i risultati stabiliti dal Maffucci (2), per quanto si riferisce alle sofferenze della madre, che si accoppia con maschio tubercolotico, e dei figli.

Come per la tubercolosi così per la sifilide, in alcuni casi, e per la lepra il maschio infetto può danneggiare la femmina e il figlio: quindi lo pneumococco avrebbe nella fecondazione da me studiata un comportamento meno

(1) Friedmann, *Experimentelle Studien über die Erblichkeit der Tuberkulose.* Deutsche Mediz. Woch. 1901, n. 9.

(2) Maffucci, loc. cit.

pernicioso; e la ragione di queste differenze potrebbe ricercarsi nella circostanza di vita dello pneumococco che nei miei esperimenti era inattivato, mentre gli altri germi esercitavano gli effetti nel pieno vigore della loro attività.

Ma il mio giudizio su questo punto non dev'essere assoluto, avendo il proposito di raccogliere altre osservazioni più numerose prima di affermarlo come definitivo.

Zoologia. — *Un nuovo genere appartenente alla famiglia Chironomidae* (1). Nota di G. Noè presentata dal Socio B. Grassi.

È comunissimo in questa stagione nell'Agro romano un dittero ematofago molto minuto che arreca molestia non lieve all'uomo. Veramente, si tratta di due forme diverse, ma il volgo che non ama perdersi in minuzie specifiche le comprende sotto l'unico nome di *serapiche*.

Queste serapiche, caso strano, benchè estremamente comuni e tanto note ai lavoratori dei campi, non furono mai oggetto di studî zoologici, per cui mi trovo oggi a darne per il primo la descrizione e ad assegnare le caratteristiche del genere nuovo che rappresentano.

Mi limiterò in questa Nota ad alcuni brevi cenni, rimandando ad una prossima pubblicazione maggiori particolari.

Gen: Mycterotypus (mihi) 1905.
Sin: *Centrotypus* (mihi) 1900 (2).
1° *M. Bezzii*, n. sp. 1905 (3).

Corpo snello ed elegante. Capo ben proporzionato con proboscide verticale, lunga un po' meno dei tre quinti della lunghezza del capo (misurata dal vertice alla base della proboscide), grossa, tozza e, veduta di lato, apparentemente conica (fig. 1).

Labium con doccia dorsale insufficiente a contenere tutti gli stiletti, dei quali il *labrum* sta completamente fuori di essa. Questo presentasi, inferiormente, fatto ad angolo diedro; dorsalmente possiede uno spigolo che lo percorre in tutto la sua lungezza.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto d'Anatomia comparata di Roma, diretta dal professore B. Grassi.

(2) Di questo genere e di una specie, scoperta da me fin dal 1899, non ho mai data la descrizione. Il prof. Grassi la citò nell'elenco che egli fece delle forme ematofaghe nostrane. (V. *Studi di uno zoologo sulla malaria*. Ediz. 1900-1901).

(3) Dedicato al nostro insigne ditterologo Mario Bezzi, che mi fu cortese di preziose indicazioni bibliografiche. Mentre colgo l'occasione per ringraziarlo, mi riserbo di mettere in luce, nella memoria estesa, gli aiuti da lui ricevuti.

Gli altri stiletti son conformati a daga: le *mandibole* provviste di dentelli al margine esterno dell'apice, che assume perciò l'aspetto di una sega. Le *mascelle* presentano, nella regione corrispondente, una serie di sporgenze coniche leggermente ricurve a mo' di veri denti. L'*ipofaringe*, larga alla base, termina in punta ottusa, laminare, tagliente. Come al solito, essa è percorsa in tutta la sua lunghezza dal canalicolo emissario della saliva.

I palpi *mascellari*, diretti verticalmente, quindi paralleli alla proboscide, constano di tre articoli.

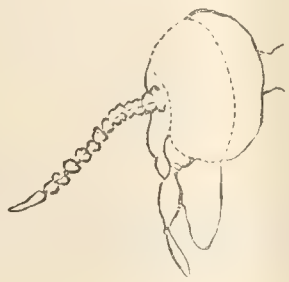


Fig. 1.

Il primo, breve, grossolanamente cilindrico sembra a prima vista diviso in due, a causa di una piega che si forma sulla superficie esterna dell'articolo, a circa due terzi dalla base; piega che si rende possibile a motivo di un notevole assottigliamento della chitina di questa regione. Manca però una vera articolazione (vedi la fig. 4).

Il secondo articolo è lungo, stretto ai due capi articolari, rigonfiato nel mezzo. L'ultimo articolo, pressochè cilindrico è lungo come il secondo o poco meno. I palpi della femmina nella loro lunghezza superano la proboscide della metà dell'ultimo articolo.

La superficie degli articoli dei palpi offre alcune caratteristiche degne di nota.

Sul primo articolo, nella sua porzione distale si notano tre setole robuste impiantate al di sopra e all'esterno.

Son setole veramente caratteristiche, che non mancano mai tanto nell'uno quanto nell'altro sesso e che questa specie ha comuni coll'altra che descriverò appresso.

Sulla superficie esterna del secondo articolo vi sono tre o quattro grosse setole.

La superficie interna del medesimo articolo è un po' complicata e verrà descritta minutamente nella prossima pubblicazione. Qui mi limiterò a dire che nella metà inferiore della superficie interna è scavata una fossa abbastanza profonda, larga, elittica, sul fondo e sulle pareti della quale si aprono

tante altre fossette circolari; da ognuna di queste fossette sorge un sensillo fatto a clava che giunge appena al livello dei margini della fossa comune. Molto verosimilmente si tratta di sensilli olfattorii. Le fossette coi relativi sensilli sono circa una trentina.

Le antenne presentano un notevole dimorfismo sessuale.

Le *antenne della femmina* constano di *tredici* articoli, compreso il *torulo antennale*. Lo scapo, perciò, risulta propriamente di 12 articoli.

Il 2° articolo (1° dello scapo) è fatto a nassa rovesciata, il cui collo giace quasi per intero nell'incavatura infundibuliforme del torulo.

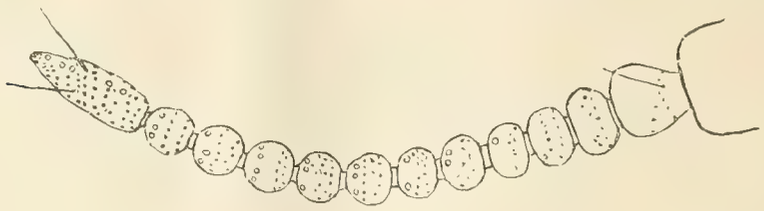


Fig. 2.

Gli articoli dal terzo al dodicesimo son fatti e disposti ad un dipresso come i grani di un rosario; però, mentre i primi sono alquanto depressi, cioè molto più larghi che alti, gli altri vanno gradatamente facendosi sferoidali per una graduale diminuzione della loro larghezza ed un aumento della loro altezza (fig. 2).

L'ultimo articolo è molto lungo ed equivale all'incirca ai due articoli che lo precedono, presi insieme, più la metà del terzo.

La lunghezza dell'antenna è presso a poco uguale a quella di tutto il capo (misurata dal vertice all'apice della proboscide).

La distribuzione dei peli e dei sensilli, che richiede una descrizione lunga e minuziosa sarà tracciata nella Memoria per esteso.

Le *antenne del maschio* constano di *quattordici* articoli, compreso il torulo. I primi sei assomigliano a quelli della femmina, se non che gli articoli 3°, 4°, 5°, 6° sono più depressi e ravvicinati dei corrispondenti femminili. Dal settimo in poi vanno allungandosi e l'allungamento va rapidamente aumentando fino a che il penultimo uguaglia complessivamente i due che lo precedono e l'ultimo tutti tre.

In tutti questi articoli allungati si scorgono due parti nettamente distinte: una prossimale tondeggiante, l'altra distale cilindrica a diametro molto più breve della prima; orbene, essendo quest'ultima la parte che si allunga nei varî articoli, ne conseque che gli articoli distali rassomigliano molto a fiaschi dal collo lungo.

L'ultimo articolo però presenta il collo rigonfiato verso l'estremità distale, di modo che può paragonarsi ad una clava a lungo manico, provvista, all'impugnatura di una sorta di palla.

L'antenna maschile è munita di un pennacchio abbondante ed elegantissimo. Anche di questo parlerò nella Nota estesa.

Basterà rilevare in questo luogo che il pennacchio presentasi all'osservatore ristretto alla base e più largo all'estremità, contrasto che può esser aumentato a volontà dell'animale mercè un maggior divaricamento dei lunghi peli che costituiscono il pennacchio stesso.

Il *torace*, slanciato, presentasi leggermente ristretto nel mezzo.

Le ali, larghe e robuste nella femmina sono invece esili e deboli nel maschio. Ambedue le loro superficie sono cosparse di fini e brevi peluzzi; i loro margini interno (posteriore) ed apicale presentano una frangia formata di peli più lunghi e di due lunghezze.

Le ali sono percorse da nervature, in massima parte longitudinali, delle quali sei partono dalla radice o dalle vicinanze della radice ed arrivano all'apice; altre quattro hanno breve percorso, sia terminando prima del margine, sia giungendo a questo ma originandosi in pieno lembo alare. Una minuta descrizione del comportamento di queste nervature sarà data nella Nota estesa.

Per ora basti che delle sei primarie, le prime tre sono convesse (Adolph) le altre sono invece concave; di più quelle si incontrano e terminano in un punto del margine esterno (anteriore) situato a circa i due quinti dalla radice dell'ala.

La quinta sembra dare luogo, col concorso di una delle nervature secondarie, ad una forca.

La sesta è realmente fatta a grossa forca.

L'unica nervatura trasversa che esiste in quest'ala è la *trasversa marginale*, tesa tra la seconda e la terza longitudinali poco prima dell'incontro di queste colla nervatura marginale.

Esiste inoltre una nervatura ausiliare tra la prima e la seconda; anch'essa è una nervatura convessa, che richiederà a suo tempo maggiori particolari descrittivi.

Le *zampe*, ben proporzionate, sono atte alla corsa, ricche di spine, specialmente la tibia, la quale possiede un apparato calcarino molto sviluppato.

Le unghie sono in numero di due per ogni zampa, nude e diversamente conformate nei due sessi.

Le unghie della ♀, che sono uguali in forma ed in dimensioni, sono fatte ad uncino, ricurvo al terzo inferiore. Dalla base si solleva, nella concavità della curva, un grosso e corto dente, che è provveduto a sua volta di una spina esile, più breve, impiantata poco al di sopra dell'origine di quello.

Le unghie del maschio sono di forma leggermente diversa. L'anteriore consta di un uncino grosso, lungo, a larga curva. Alla sua base si scorge un grosso tubercolo, dalla superficie esterna del quale sorge un lungo dente appuntito leggermente ricurvo ad S. L'unghia, così veduta, rassomiglia ad una di quelle forcole che sostengono i remi sui fianchi delle barche.

L'unghia posteriore differisce dall'altra in ciò soltanto, che, invece di un vero dente o ramo che dir si voglia, esiste al luogo corrispondente una semplice spina, breve, ricurva, lesiniforme.

L'*addome*, ovale, è posteriormente appuntito nella femmina la quale possiede un robusto apparecchio per la deposizione delle uova, che consta, per quel che appare all'esterno, di due grossi cerci laminari, col maggior piano in senso sagittale e disposti, durante il riposo, sulla linea del corpo.

Il maschio possiede un complicato e grosso apparecchio sessuale esterno, di cui sarà data a suo tempo la figura. L'addome del maschio differisce da quello della femmina anche per avere un gran numero di peli lunghi ed esili.

Quanto al colore, l'animale è in prevalenza bruno nero; l'addome è meno scuro. Su questo fondo nero spiccano elegantemente le ali candidissime. Anche il pennacchio dei maschi presentasi all'estremità distale di color bianco niveo.

È specie comune nell'Agro romano, ove si incontra in vicinanza delle abitazioni, delle stalle, dei pagliai ecc. I maschi si rinvengono molto facilmente sui fiori, specialmente su quelli di *Evonymus*, del nettare dei quali si pascono. Quivi trovansi anche le femmine; ma esse preferiscono alimentarsi del sangue dell'uomo e degli animali domestici, sui quali determinano pomfi dolorosissimi e duraturi.

Essa è pero assai meno molesta, perchè rappresentata da più scarso numero di individui, del congenere *M. irritans*, del quale passo a mettere in rilievo le principali differenze specifiche.

M. IRRITANS, Noè, 1899.
Sin.: *Centrotypus irritans* 1899.

È specie più piccola della precedente, ma in compenso assai più perfida e molesta, per l'enorme quantità di individui in cui può incontrarsi.

Le principali differenze che possono stabilirsi tra questa specie e la congenere sono le seguenti:

Proboscide relativamente più lunga che in *M. Bezzii* e cilindrica; in complesso più snella (fig. 3).

Palpi lunghi non più della proboscide (fig. 4). Antenne munite di abbondanti setole rigide, spinose, che scarseggiano e son meno robuste nel *M. Bezzii*.

Unghie nude e ricurve come nella specie precedente: il grosso dente della base è qui sostituito da una setola robusta, fiancheggiata come in quella da una setolina esile più breve.

L'addome è colorato di bianco che volge dorsalmente all'isabellino [1].

Dei danni recati all'uomo e della biologia di questi interessanti ditteri avrò occasione di parlare ampiamente nella Memoria estesa.

Fig. 3.

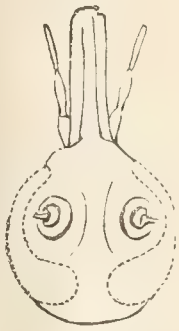


Fig. 4.

Qui dirò soltanto che nell'agro romano incominciano ad apparire nella prima quindicina di giugno e scompaiono, o meglio, decrescono considerevolmente, verso la fine di luglio. L'opinione volgare è che li uccida il solleone; io però li ho incontrati anche in agosto avanzato. La seconda specie descritta assale l'uomo in sciami così compatti che questi è incapace di resistere e deve abbandonarsi ad una ginnastica disperata se vuol liberarsene, quando non gli accada di doversi dare a fuga precipitosa. Il che non è un caso raro; i lavoratori della linea ferroviaria Roma Pisa mi hanno confessato di esser stati spesso costretti a buttar via più volte gli utensili ed a ripararsi in qualche casello, non potendo assolutamente resistere allo strazio che producono le centinaia di punture a cui un individuo è esposto in pochi istanti. Notisi che queste dannate bestiuole, correndo come formiche, si cacciano per ogni dove, tra i capelli, nella barba, sotto gli abiti, nelle pieghe degli orecchi,

[1] Di questa specie non ho rinvenuto ancora i maschi.

negli angoli degli occhi, alterando nello spazio di pochi secondi i connotati di una persona. Ma di ciò parlerò più ampiamente un'altra volta.

***

Riassumendo, i caratteri essenziali del genere *Mycterotypus*, desunte dalla breve descrizione data in questa Nota delle due specie sin'ora conosciute, sono i seguenti:

« Antenne di 13 articoli nella femmina, di 14 nel maschio; i primi articoli larghi e corti (depressi) gli ultimi più alti e più stretti, globosi nella femmina, a forma di fiasco nel maschio; l'ultimo articolo cilindro-conico nella femmina, claviforme nel maschio. In questo gli articoli dal 2° al 14° compresi forniti di lunghi peli costituenti un fitto pennacchio. Palpi di tre articoli, dei quali il secondo è rigonfiato nel mezzo (fusiforme). Terza nervatura delle ali (1) originantesi alla radice dell'ala. Quarta nervatura, pallida, originantesi anch'essa alla radice dell'ala. Una sola traversa, la traversa-marginale tra la seconda e la terza. Nervatura accessoria molto grossa ».

Questi brevi tratti diagnostici sono più che sufficienti a far conoscere nel genere *Mycterotypus* un membro della famiglia *Chironomidae* e più specialmente della sottofamiglia: *Ceratopogonina* istituita da Skuse nel 1889 (2).

Come è noto, sono varî i generi riuniti in questa ultima sottofamiglia. Il più cospicuo per numero di specie è quello che ha dato il nome al gruppo di Skuse, ossia il genere *Ceratopogon* (Meigen). Riservandomi nella Nota per esteso di trattare più profondamente la questione sistematica accennerò qui che le differenze più notevoli tra il genere *Ceratopogon* e *Mycterotypus* stanno nel numero degli articoli dei palpi (4 in quello, di cui il 2° più lungo) degli articoli delle antenne (14 nel *Ceratopogon*, 13 nella ♀ del *Mycterotypus*) nelle nervature delle ali, essendo la terza (o seconda) completamente autonoma dalla seconda nel *Mycterotypus*, mentre nel *Ceratopogon* la stessa nervatura si stacca dalla seconda.

Il genere *Leptoconops* (Skuse) 1889 si avvicina per molti riguardi al genere *Mycterotypus*; se ne allontana però per il numero degli articoli dei palpi (che in quello è di 4) e per alcune particolarità delle nervature alari. Ma anche di questo sarà maggiormente trattato nella nota estesa.

(1) Questa nervatura corrisponde alla 2ª di quegli Autori che tralasciano, nel computo, la *marginale*.

(2) Fr. A. A. Skuse, *Diptera of Australia*. Part VI. *The Chironomidae*. Proceedings of the Linnean Society of New South Wales. Vol. IV (Series 2nd), 24 aprile 1889.

Zoologia. — *Sulla struttura dell'ovario dei Termitidi* [1]. Nota preliminare di GUSTAVO BRUNELLI, presentata dal Socio B. GRASSI.

La morfologia esterna dell'ovario dei Termitidi trovasi esposta nella nota opera di Grassi e Sandias [2]. Altri autori per quanto so non si occuparono dell'argomento e difettano notizie di indole istologica. Perciò credo possa interessare la presente comunicazione, venendo essa a colmare la lacuna accennata, rilevabile per il fatto che i Termitidi costituiscono un gruppo ben distinto per la sua organizzazione, che essi sono insetti sociali e che a differenza degli Imenotteri non presentano cellule nutrici.

Le mie ricerche riguardano le regine di sostituzione del *Termes lucifugus*, però ho già riscontrato e posso dire che la struttura dell'ovario del *Calotermes flavicollis* non mostra differenze essenziali.

Riguardo all'oogenesi noterò che nei Termitidi essa si compie attraversando in modo manifesto la tipica sinapsi di accrescimento nel senso di Giardina [3].

Fin dall'inizio della mia ricerca, dato il fatto già accennato che i Termitidi sono insetti a ovario panoistico e che come insetti sociali presentano una intensa ovificazione, mi proposi la questione del come si realizzi il rapido accrescimento dell'ovocite (si sa che gli altri insetti sociali appartenendo agli Imenotteri posseggono cellule nutrici e che quindi un tale accrescimento si compie in essi mercè il vuotarsi più o meno rapido della camera di nutrizione).

Per la mancanza di cellule nutrici io mi attendevo di riscontrare una manifesta ed attiva funzione trofica dell'epitelio follicolare. Infatti un'attiva compartecipazione del follicolo alla segregazione del tuorlo quando mancano le cellule di nutrizione è stata più volte riscontrata e menzionata dagli autori (Stein 1847, Lubbock 1859, Leuckart 1853 e 1863, Claus 1864, Leydig 1867, Wielowiejscky 1886, Korschelt 1887, ecc.), e ciò apparisce ben naturale se si pensa che anche quando esistono le cellule nutrici il follicolo partecipa talora intensamente ai processi dell'accrescimento dell'ovocite [4]. Senza negare al follicolo dei Termitidi una funzione trofica, debbo però notare che l'accresci-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Anatomia comparata della R. Università di Roma. La presente Nota fa seguito alle mie *Ricerche sull'ovario degli insetti sociali* (Rend. R. Accad. dei Lincei, vol. XIII, ser. 5ª fasc. 7, 1904) dove esposi già alcuni primi reperti relativi all'ovario degli Imenotteri sociali.

(2) Grassi e Sandias, *Costituzione e sviluppo della Società dei Termitidi.* Acc. Gioenia Sc. nat. Catania, vol. 6 e 7, 1893.

(3) Giardina A., *Sui primi stadi dell'oogenesi e principalmente sulla fase di sinapsi.* Anat. Anz. 21. Bd. 1902.

(4) Si vedi anche il recente lavoro di Mollison Th., *Die ernährende Tätigkeit des Follikelepithels im Ovarium von Melolontha vulgaris.* Z. f. Wiss. Zool. 77 Bd., 1904.

mento dell'ovocite in modo indipendente da essa sembra essenzialmente realizzarsi con un processo caratteristico, che per quanto io so non trova riscontro negli altri insetti dei quali finora si posseggono notizie.

Premetto che nell'ovocite dei Termitidi la vescicola germinativa presenta una notevole grandezza e che questo reperto va d'accordo con quello di altri autori i quali hanno visto che quando difettano le cellule nutrici la vescicola germinativa apparisce proporzionatamente più grande.

Lécaillon (1) osserva appunto che in *Machilis maritima* dove mancano le cellule vitellogene la vescicola germinativa e gli elementi che essa contiene prendono un grande sviluppo rispetto a quello presentato dalla *Cam-*

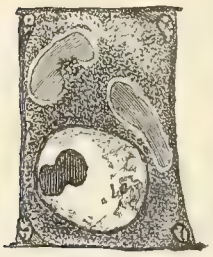


Fig. 1.

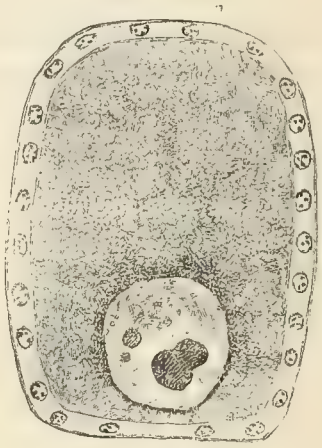


Fig. 2.

podea staphylinus dove le cellule vitellogene sono presenti (ricordo che nei Tisanuri alcuni autori hanno voluto negare l'esistenza di cellule nutrici; che queste in taluni casi invece esistano, come Grassi per il primo ha osservato, è ciò che ha avuto piena riconferma).

Quanto allo speciale processo col quale si compie nei Termitidi l'accrescimento dell'oocite, esso consiste nell'apparizione di una fitta zona granulosa perinucleare safraninofila che mano a mano colle sue propaggini invade tutto l'ooplasma.

Le vacuole non ancora invase dalla sostanza granulosa conferiscono all'oocite nel suo complesso un aspetto caratteristico (fig. 1), poichè vista in sezione la zona perinucleare apparisce estesa irregolarmente per l'ooplasma occupandone continuamente soltanto il margine periferico e il contorno del nucleo, e lasciando tra l'uno e l'altro degli spazî non ancora invasi, che poi col processo dell'accrescimento finiscono coll'essere occupati essi pure (fig. 2) restringendosi sempre più.

(1) Lécaillon A., *Recherches sur la structure et le développement postembryonnaire de l'ovaire des Insectes.* Bull. de la Soc. entom. de France, 1900 er 1901; *Recherches sur l'ovaire des Collemboles.* Arch. Anat. Micr., t. IV, 1901.

Taluno domanderà se la zona granulosa da me riscontrata non si possa nel suo inizio ricondurre a un nucleo di Balbiani.

Dal punto di vista fisiologico la cosa sarebbe suggestiva ed io stesso pensai al paragone del Sabatier (1) tra le cellule vitellogene degli Insetti e il nucleo vitellino degli Aracnidi; i Termitidi in certo modo avrebbero offerto il modo di giudicare dell'equivalenza fisiologica delle due formazioni.

Prima di tutto un nucleo vitellino esiste in altri insetti? Secondo Balbiani (2) il corpo vitellino esisterebbe negli Afidi, negli Psillidi, nei Cicadidi, negli Aleurodi, nei Coccidi ed anche in taluni generi di Icneumonidi (*Pimpla*, *Tryphon*, *Ophion*, ecc.). Balbiani però non si è formato in special modo su queste formazioni. Stuhlmann (3) le avrebbe ritrovate, ed anche Blochmann (4) (nell'*Anomalon*, nell'*Ophion*, ecc.). Blochmann aggiunge però che egli non ha potutto scorgere quale rapporto esista tra tali nuclei e i Nebenkerne da lui descritti, così che l'esistenza, la diffusione e il modo di presentarsi del nucleo di Balbiani negli insetti rimane tuttora dubbio. Si pensi che il Valdeyer e più recentemente il Van der Stricht (5) pongono i nuclei di Blochmann tra i nuclei vitellini; tutto ciò certamente non può che ingenerare confusione.

In ogni modo la zona granulosa perinucleare dei Termitidi non può neanche nel principio del suo sviluppo esser paragonata ad un nucleo di Balbiani, quando si restringa il significato di questo termine e non lo si usi promiscuamente invece di zona vitellogena o per indicare un accumulo ispessito dell'ooplasma senza che vi partecipi la sfera e il centrosoma, e senza che esistano capsule inviluppanti, corrispondenti ad un corpo mitocondriale.

Dico questo perchè molti autori hanno chiamato nucleo vitellino formazioni vitellogene che non hanno a vedere con la sfera, e Van der Stricht ha giustamente notato come anche la denominazione di zona vitellogena siasi confusa sovente con quella di nucleo vitellino.

Ricordo che la formazione granulosa perinucleare dei Termitidi si sviluppa solo dopo la zona a sinapsi del tubo ovarico, mentre i veri nuclei di Balbiani appariscono già in essa (Van der Stricht).

(1) Sabatier A., *Sur la morphologie de l'ovaire chez les Insectes.* C. R. Acad. Sc. t. CII, n. 5, 1886.

(2) Balbiani G., *Leçons sur la génération des Vertébrés*, recueillies par F. Henneguy. Paris, 1879.

(3) Stuhlmann F., *Die Reifung des Arthropodeneies.* Ber. d. Naturforsch. Gesellsch Freiburg i/B., Bd, 1, 1886. Biol. Centralbl. Bd. 6, n. 13, 1886.

(4) Blochmann F., *Ueber die Eireifung bei Insekten.* Biol. Centralbl. Bd. 6, n. 18, 1886.

(5) Stricht (Van der), *La structure de l'œuf des Mammifères.* Arch. de Biol. T. 21. Fasc. 1. 1904.

La formazione dei Termitidi può paragonarsi dunque piuttosto a una zona vitellogena, da non confondersi però con la zona plasmatica descritta da Giardina (1) negli Ortotteri, la quale è priva di granulazioni e ha caratteri molto diversi.

Il caso degli Ortotteri e quello dei Termitidi sono tanto più da mettersi in raffronto, in quanto si tratta di due gruppi d'insetti con ovario ugualmente panoistico.

Ho detto che in altri insetti non sembra aver luogo un processo analogo a quello dei Termitidi. È vero che Will (2) ha descritto nel *Colymbetes* l'origine nucleare di zolle vitellogene che si mescolerebbero col corpo dell'uovo, ma il processo sarebbe in ogni modo diverso, senza tener conto che le formazioni descritte da Will si debbono forse ricondurre ai Nebenkerne di Blochmann o a processi degenerativi.

Ciò che caratterizza la zona granulosa dei Termitidi è il suo modo di accrescersi. Non starò a ricordare tutte le analoghe formazioni trovate in altri organismi all'infuori degli insetti e note con diversi nomi come l' « haubenförmiges Gebilds » di Némec e la « Dotterheerd » di Sarasin. Mi interessa soltanto rilevare come negli Aracnidi in taluni casi invece del vero nucleo di Balbiani come si riscontra nella *Tegenaria*, nella *Lycosa*, nel *Salticus* e nella *Clubiona*, può presentarsi, come avviene nel *Pholcus*, un vero accumulo di sostanza vitellogena in vicinanza della vescicola germinativa.

Ed è pure notevole che la zona granulosa del *Pholcus* si diffonde e si disgrega occupando definitivamente tutto il corpo della cellula. Anche nel *Lumbricus* e nella *Cypris* ed in altri invertebrati come pure in taluni vertebrati vennero descritti casi simili.

Riguardo al modo di estendersi della zona granulosa io posso paragonare i risultati miei a quelli ottenuti da Crampton (3) con lo studio di un Tunicato, la *Molgula manhattensis*. Debbo però notare che l'esito dei granuli non è il medesimo, nel nostro caso essi si disgregano e si rimpicciolisco no innanzi alla formazione del tuorlo, nel caso di Crampton i granuli ingrandiscono e si trasformano direttamente in sferule vitelline. Crampton che ha chiamato Yolk-matrix, la sua formazione dice che essa apparisce vicino al nucleo e propende a credere che proprio dal nucleo si origini.

Il caso della *Molgula* è citato da Korschelt (4) come uno dei casi più belli

(1) Giardina A. *Sull'esistenza di una speciale zona plasmatica perinucleare nell'oocite*. Giorn. di Sc. Nat. ed Econ., vol. XXIV, Palermo, 1904.

(2) Will L. *Oogenetischen Studien*, I, *Die Entstehung des Eies von Colymbetes fuscus* Z. f. Wiss. Zool. 43 Bd. 1886.

(3) Crampton H. E., *The Origin of the Yolk in the egg of Molgula*, Science, N. S. IX, 1899; *Studies upon the early history of the Ascidian egg*, Part. I. *The ovarian history of the egg of Molgula manhattensis*. Journ. Morph. Boston, vol. XV, Suppl. 1899.

(4) Korschelt E. und Heider K., *Lehrbuch der vergleich. Entwicklungsgesch. d. Wirbellosen Thiere. Allgem Theil*, I, Jena, Fischer, 1902.

in cui si intravede una diretta influenza della vescicola germinativa alla formazione di sostanze vitellogene. Una tale partecipazione anche nei Termitidi sembra ed ha tutte le apparenze di esservi, ma non posso asserire che essa si effettui mediante una fuoruscita della sostanza cromatica dalla vescicola germinativa. Questo posso invece rilevare con certezza che la zona granulosa si inizia soltanto quando dopo i fenomeni della sinapsi apparisce distintamente e ingrandisce nella vescicola germinativa la sostanza nucleololare. Il citoplasma allora perde il suo aspetto omogeneo e successivamente presenta l'accennata differenziazione.

Già il Guenther [1] ha notato che il nucleolo il quale apparisce ingrandito dopo la zona a sinapsi, sembra essere un nucleolo secondo la Kernsecrettheorie (1899) dell'Häcker.

Nel caso dei Termitidi sembra dunque esservi un rapporto tra il primo ingrandirsi della sostanza nucleololare e la comparsa della zona perinucleare.

Da ultimo rilevo che quando ci troviamo dinanzi a una formazione granulosa perinucleare o iustanucleare che non ha il carattere come nel nostro caso di un vero nucleo di Balbiani, essa sembra destinata a dissociarsi innanzi alla formazione del vitello,la quistione della maggiore o minore persistenza dei nuclei di Balbiani, secondo me, è spesso legata al fatto che molti autori scambiano per nuclei di Balbiani le formazioni vitellogene ora ricordate. Le quali perchè veramente non costituiscono in via diretta il tuorlo, ma ne precedono la formazione e in certo modo avviano ad essa, andrebbero, forse con maggiore ragione, chiamate formazioni previtelline.

Concludendo: L'ovogenesi dei Termitidi si compie attraversando la tipica fase di sinapsi di accrescimento, dopo di essa apparisce in modo evidente l'incremento della sostanza nucleololare e più tardi ancora nell'ooplasma la sostanza vitellogena. L'accrescimento dell'oocite nei Termitidi si realizza in un modo caratteristico, è accompagnato dall'apparizione di una fitta zona granulosa perinucleare safraninofila, che poi si estende disgregandosi per tutto l'ooplasma, secondo un processo che per ora non è conosciuto in nessun altro gruppo di insetti e che può trovare un parallelo solo in speciali processi descritti in altri organismi (ad es. la *Molgula* tra i tunicati).

Secondo me, questo processo è in relazione da una parte colla mancanza delle cellule nutrici e colla non partecipazione attiva dell' epitelio follicolare all'accrescimento del tuorlo, d'altra parte coll' abbondante ovificazione dei Termitidi, per cui l'accumulo di sostanze trofiche sopperisce in

[1] Guenther K., *Die Samenreifung bei Hydra viridis.* Zool. Anz., V. 26, 1903. *Keimfleck und Synapsis.* Aug. Weissmann's, Festschrift Zool. Jahr. Jena, 1904.

certo modo la mancanza delle cellule nutrici. La zona granulosa non si può omologare nè coi nuclei di Balbiani, nè con una zona plasmatica perinucleare, essa è solo paragonabile ad una formazione vitellogena, a uno strato vitellogeno perinucleare il quale presenta un comportamento caratteristico che ricorda ma non è identico a quello della Yolk-matrix di Crampton.

Dal presente studio soprattutto emerge che: *nei Termitidi come insetti sociali a ovario panoistico al difetto di cellule nutrici sopperisce la presenza di una formazione vitellogena propria dell'oocite.*

V. C.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª TRANSUNTI.
2ª MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XIV. (1892-1905). Fasc 2°, 2° sem.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIV. (1892-1905). Fasc. 1°-4°.
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-IV. Vol. V. Fasc. 1°-7°.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XI.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*
ULRICO HOEPLI. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 16 luglio 1905.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Capelli. Sulle formole generali di addizione delle funzioni ϑ di più argomenti . . . Pag. 59
Nasini, Anderlini e *Levi.* Sulla radioattività dei soffioni boraciferi della Toscana e sulla quantità di emanazione in essi contenuta . . . . . » 70
Chistoni. Risultati pireliometrici ottenuti dal 3 luglio al 21 agosto 1902 al R. Osservatorio Geofisico di Modena (pres. dal Socio *Blaserna*) . . . . . » 76
Peruzzi. Sui calcari a brucite di Teulada e sulla composizione mineralogica della predazzite (pres. dal Socio *Strüver*) . . . . . » 83
Tacconi. Ulteriori osservazioni sopra i minerali del granito di Montorfano (Parisite, Ottaedrite, Zircone, ecc.) (pres. *Id.*) . . . . . » 88
Aggazzotti. Azione dell'ossigeno nel malessere prodotto dalla rarefazione dell'aria. Esperienze fatte sopra un orang-utan (pres. dal Socio *Mosso*) . . . . . » 94
Dorello. Il comportamento del nervo vago nella sua porzione intratoracica ed addominale (pres. dal Socio *Todaro*) . . . . . » 103
Panichi. Contributo sperimentale alla conoscenza della eredità nella infezione pneumococcica latente (pres. dal Socio *Tizzoni*) . . . . . » 107
Noè. Un nuovo genere appartenente alla famiglia Chironomidae (pres. dal Socio *Grassi*). » 114
Brunelli. Sulla struttura dell'ovario dei Termitidi (pres. *Id.*) . . . . . » 121

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Pubblicazione bimensile. *Roma 6 agosto 1905.* **N. 3.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XIV.° — Fascicolo 3°

2° SEMESTRE.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 6 agosto 1905.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1905

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei: qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 6 agosto 1905.

Chimica. — *Sopra la nitrazione delle ammine.* Nota del Corrispondente Angelo Angeli e di Giuseppe Maragliano.

Alcuni anni addietro uno di noi ha dimostrato che facendo reagire il nitrato di etile sopra l'idrossilammina, in presenza di etilato sodico oppure di sodio metallico, facilmente di ottiene il sale di un nuovo acido dell'azoto al quale con tutta probabilità spetta la formola:

$$H_2N_2O_3$$

e la cui formazione si potrebbe rappresentare, nella maniera più semplice, per mezzo dell'eguaglianza:

$$NO_2 . OC_2H_5 + NH_2(NH) = NO_2 . NH(OH) + C_2H_5 . OH .$$

In tal modo il sale sarebbe da considerarsi come derivato della *nitroidrossilammina*:

$$NO_2 . N\begin{cases} OH \\ H \end{cases} ,$$

ma lo studio delle sue trasformazioni ha reso molto probabile che esso possieda la costituzione:

$$\begin{array}{c} NOH \\ \| \\ NO_2H \end{array}$$

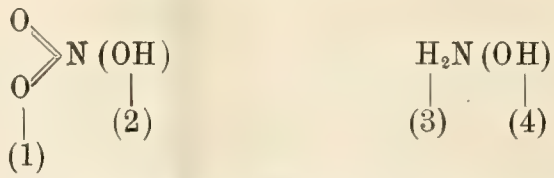
secondo cui esso dovrebbe venir riguardato come l'*ossima dell'acido nitrico.*

Esso rappresenta un idrato del biossido di azoto bimolecolare:

$$H_2N_2O_3 = 2NO + H_2O\,.$$

Allo scopo di chiarire il meccanismo secondo cui si forma questa interessante sostanza, e non potendo far reagire direttamente l'acido nitrico sopra l'idrossilammina (giacchè in tal modo non si ottengono che i suoi prodotti di decomposizione), noi abbiamo intrapreso lo studio di altre reazioni le quali, come era da prevedersi, dovevano procedere in modo analogo.

Nella reazione fra l'acido nitrico (sotto forma di etere) ed idrossilammina:



l'eliminazione di una molecola di acqua, come subito si comprende, può compiersi in differenti maniere.

a) L'eliminazione dell'acqua può avvenire fra l'ossidrile nitrico (2) e l'ossidrile dell' ossiammoniaca (4) ed in questo caso si arriverebbe ad una anidride della forma:

$$NO_2\,.\,O\,.\,NH_2\,,$$

nella quale figura ancora intatto il residuo amminico; ma questa ipotesi è in contraddizione col comportamento della sostanza e con tutte le reazioni finora studiate. D'altra parte questa possibilità, come si vedrà più avanti, è stata esclusa anche in modo diretto.

b) Una molecola di acqua può eliminarsi fra l'ossidrile nitrico (2) e l'idrogeno amminico (3). In tal modo sarebbe necessaria la presenza del gruppo ossietilico, la qual cosa non è conforme alla verità giacchè la reazione si può compiere anche fra idrossilammina ed i veri nitroderivati, nei quali non figura più l'ossidrile unito al residuo NO_2. Ancora a suo tempo infatti, venne studiata l'azione dell'idrossilammina sopra il nitrobenzolo e si è potuto constatare che anche in questo caso i due atomi di azoto si uniscono direttamente fra di loro; invece di alcool si elimina una molecola di acqua con formazione di sali degli acidi [1]:

$$R\,.\,N_2O_2H\,,$$

che sono identici ai composti preparati da Eugenio Bamberger facendo reagire l'acido nitroso sopra le idrossilammine [2]:

$$R\,.\,NH\,(OH) + NO\,(OH) = R\,.\,N_2O_2H + H_2O$$

[1] Angeli, Berliner Berichte 29, pag. 1884.
[2] Bamberger, ibid. 27, pag. 1548.

e perciò costituiti come gli acidi bisnitrosilici di A. von Baeyer e le isonitrammine di W. Traube.

Questi sali differiscono da quelli dell'acido nitroidrossilamminico perchè al posto di un ossidrile contengono il residuo R:

$$HO . N_2O_2H \qquad\qquad R . N_2O_2H$$

e la loro formazione, per analogia, si può rappresentare per mezzo della equazione:

$$R . NO_2 + H_2N (OH) = R . N_2O_2H + H_2O .$$

Ciò dimostra che non è necessaria la presenza dell'ossidrile nitrico. Per brevità nei casi (*a*) e (*b*) si è trascurata la possibilità che l'idrossilammina

$$NH_2 (OH)$$

possa assumere la forma di un ossido

$$H_3NO ,$$

le quali starebbero fra di loro come le forme enolica

$$> C (OH) : CH <$$

e chetonica

$$— CO . CH_2 —$$

secondo le quali possono reagire alcuni composti del carbonio.

c) Finalmente l'anidrificazione potrà compiersi fra un atomo di ossigeno del residuo nitrico (1) e l'idrogeno amminico (3).

Per verificare sperimentalmente tale possibilità noi abbiamo dapprima preso in esame gli eteri dell'idrossilammina e precisamente la benzilidrossilammina:

$$H_2N . O . CH_2 . C_6H_5$$

dove manca l'ossidrile e perciò l'atomo di ossigeno non può più assumere la forma di ossido. Le esperienze eseguite in proposito ancora non ci condussero a risultati definitivi perchè tali sostanze, che si possono riguardare anche come ammine, reagiscono in maniera oltremodo lenta sopra gli eteri dell'acido nitrico. Perciò, allo scopo di stabilire se la reazione fra l'ossigeno (1) e l'idrogeno (3) può compiersi anche in assenza del residuo ossidrilico, caratteristico dell'idrossilammina e dei suoi derivati, noi siamo ricorsi ad una ammina qualunque, l'anilina:

$$C_6H_5 . NH_2$$

che trattammo con nitrato di etile:

$$NO_2 . O . C_2H_5 .$$

L'esperienza è oltremodo semplice e procede netta.

Alla soluzione, in etere assoluto, di quantità equimolecolari di anilina e nitrato di etile venne aggiunto sodio ridotto in fili. Il sodio va lentamente sciogliendosi con lieve sviluppo gassoso e dopo qualche tempo si forma una polvere bianca che venne lavata con etere ed asciugata nel vuoto.

Per riscaldamento esplode. È molto solubile nell'acqua e la soluzione per trattamento con cloruro di bario dà un precipitato bianco che venne purificato dall'acqua bollente. In tal modo, per raffreddamento, si separa il sale di bario in grandi lamine splendenti che venne decomposto con acido cloridrico, raffreddando con ghiaccio. Si ottengono così cristalli incolori che fondono a 46° e che alla luce facilmente imbruniscono.

Gr. 0,1240 di sostanza diedero cc. 22,7 di azoto a 28° e 740^m (corretta).

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_6N_2O_2$
N	20,30	20,29

Per azione degli acidi si trasforma facilmente nelle nitroaniline isomere

$$C_6H_6N_2O_2 \longrightarrow C_6H_4(NO_2)(NH_2) \text{ (orto e para)},$$

ed è identica con l'acido diazobenzolico (fenilnitrammina) che per la prima volta è stata preparata da Bamberger ossidando l'idrato di diazobenzolo con permanganato ovvero con ferricianuro di potassio (1):

$$C_6H_5 . N_2OH + O = C_6H_5 . N_2O_2H ,$$

ed in seguito ottenuta anche facendo reagire sopra l'anilina l'acido nitrico in differenti condizioni, in presenza di anidride acetica, ovvero sotto forma di cloruro di nitrile o di anidride nitrica.

L'unione degli atomi di azoto può dunque avvenire anche in assenza dell'ossidrile ossimico (4).

Questo fatto dimostra che nell'azione degli eteri nitrici (in presenza di sodio) sopra le ammine (2) si ottengono i sali sodici degli acidi nitramminici:

$$R . N : NOOH$$

che rappresentano la forma tautomera delle nitroammine:

$$R . NH . NO_2$$

(1) Berliner Berichte 27, pag. 2606 e seg.

(2) È interessante far notare come parecchi anni addietro gli eteri nitrici venivano anche impiegati per introdurre nelle ammine i residui alcoolici:

$$R . NH_2 + R' . NO_3 = R . NH . R' + HNO_3 .$$

Il metodo venne però in seguito abbandonato in causa delle esplosioni che talora si sono verificate.

e che l'eliminazione di acqua avvenne indubbiamente fra un atomo di ossigeno del gruppo nitrico e l'idrogeno amminico:

$$R.NH_2 + \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>\!\!N(OH) = \begin{matrix} R.N \\ O \end{matrix}\!\!>\!\!N(OH) + H_2O \ .$$

In tal guisa rimane perfettamente chiarito il modo secondo cui la reazione si compie.

È superfluo far notare che la nitrazione diretta per mezzo dell' acido nitrico, prima d'ora esclusivamente seguìta, che ha permesso di ottenere la maggior parte delle nitrammine finora conosciute, non è applicabile al caso particolare dell' idrossilammina nella stessa maniera che difficilmente, per azione degli eteri nitrici sopra la sodioammide sarà possibile di poter preparare la nitrammide di I. Thiele. Questa sostanza infatti, come è noto, viene facilmente scissa dai mezzi alcalini in acqua e protossido di azoto, molto probabilmente perchè nella sua configurazione (sotto forma di sale) l'idrogeno si trova prossimo all'ossidrile:

$$\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NO_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} HN \\ | \\ (HO)\,NO \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>\!\!O$$

L'acido diazobenzolico (fenilnitrammina) ottenuto per mezzo della nuova reazione è isomero con la nitrosofenilidrossilammina, alla quale, come uno di noi ha dimostrato, si possono attribuire le due forme:

$$C_6H_5.N\begin{matrix} NO \\ OH \end{matrix} \rightleftharpoons C_6H_5.N\begin{matrix} NOH \\ O \end{matrix}$$

Questo fatto toglie ogni possibilità di poter realizzare l'ultima delle reazioni che ancora manca per completare la serie di trasformazioni che conducono alla nitrosofenilidrossilammina (ossima del nitrobenzolo):

(1)	$C_6H_5.NO_2$	$+ H_2N(OH) =$	$C_6H_5.N_2O_2H$	$+ H_2O$	(Angeli)
(2)	$C_6H_5.NO$	$+ HN(OH)_2 =$	"	+ "	(Angeli e Angelico)
(3)	$C_6H_5.NH(OH)$	$+ NO_2H =$	"	+ "	(Bamberger)
(4)	$C_6H_5.NH_2$	$+ NO_3H =$	"	+ "	—

Infatti nelle prime tre si parte da derivati aromatici, il nitrobenzolo, nitrosobenzolo e la fenilidrossilammina, nei quali all'atomo di azoto è unito un atomo di ossigeno che tale si mantiene anche nel prodotto finale. La sola anilina non soddisfa a questa condizione e quindi l'acido nitrico, in qualunque modo si operi, sotto qualsiasi condizione si impieghi, sia allo stato libero che sotto forma di eteri in presenza di sodio, conduce ad una sostanza nella quale i due atomi di ossigeno sono uniti ad uno stesso atomo di azoto.

Ciò conduce subito anche ad escludere la formola che taluni chimici attribuiscono all'acido diazobenzolico:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . N — N (OH) \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$$

giacchè, per quanto si è detto, la stessa struttura sarebbe egualmente giustificata anche per la nitrosofenilidrossilammina che dal primo è completamente diversa.

In tal modo resta dimostrato che *la formazione dell'acido nitroidrossilamminico segue un processo di nitrazione normale* ed una volta di più rimane confermata la costituzione che a questa sostanza venne assegnata per mezzo dello studio dei suoi prodotti di scissione, l'acido nitroso e la biossiammoniaca (1).

Le nuove reazioni, che permettono di unire azoto ad azoto, oppure azoto a carbonio (formazione di nitroderivati), procedono quindi in modo perfettamente analogo a quella degli eteri carbossilici:

$$\begin{array}{rcl} NO_2 (OC_2H_5) + H_2N . R & = & NO_2 . NH . R + C_2H_5 . OH \\ NO_2 (OC_2H_5) + H_2C . R_2 & = & NO_2 . CH . R_2 + \quad " \\ R . CO \ (OC_2H_5) + H_2C . R_2 & = & R . CO \ . CH . R_2 + \quad " \end{array}$$

e come quest'ultima si possono considerare di impiego generale.

Accenneremo infine che abbiamo già intrapreso lo studio dell'azione del nitrato di etile, in presenza di sodio, sopra l'idrazina libera; è prevedibile che in tal modo si potrà arrivare alla nitroidrazina o più probabilmente ad una sostanza che contiene una molecola di acqua in meno:

$$NH_2 . N : NOOH \longrightarrow N_3 (OH) ,$$

analoga all'acido azotidrico scoperto da Curtius.

(1) Angeli, questi Rendiconti, seduta del 4 dicembre 1904.

Matematica. — *Sui gruppi transitivi dello spazio ad n dimensioni.* Nota del dott. EUGENIO ELIA LEVI, presentata dal Socio LUIGI BIANCHI.

In questa Nota do un teorema generale riguardante la forma delle operazioni dell'ordine massimo (>4) di un gruppo finito continuo transitivo; in una Nota successiva ne mostrerò due applicazioni coll'assegnare un limite assai più stretto di quello del Lie all'ordine delle operazioni di un gruppo primitivo e coll'approfondire lo studio delle sottoclassi di una classe di gruppi.

I.

1. Sia G un gruppo transitivo dello spazio ad n dimensioni le cui variabili indicheremo con $x_1, x_2, \ldots, x_n$.

Supponiamo che l'origine sia un punto generico del gruppo; si operi in esso la distribuzione canonica delle operazioni secondo l'ordine e sia $s > 2$ l'ordine massimo delle operazioni del gruppo. Siccome il gruppo è transitivo, posto $p_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}$ in esso esisteranno le n operazioni di ordine 0:

$$(1) \qquad X_1 f = p_1 + \ldots, \; X_2 f = p_2 + \ldots, \ldots, \; X_n f = p_n + \ldots$$

dove i termini tralasciati sono di ordine > 0. Sia Yf un'operazione di ordine massimo s:

$$(2) \qquad Yf = \xi_1 p_1 + \xi_2 p_2 + \ldots + \xi_n p_n + \ldots$$

dove le ξ sono forme di grado s ed i termini tralasciati sono di ordine $> s$. Insieme colle (1) e colla Yf esisteranno in G le operazioni

$$(3) \qquad Y_i f = (YX_i) = -\frac{\partial \xi_1}{\partial x_i} p_i - \frac{\partial \xi_2}{\partial x_i} p_2 - \cdots - \frac{\partial \xi_n}{\partial x_i} p_n + \ldots$$

dove i termini tralasciati sono di ordine $> s-1$. L'operazione (YY_i) sarà di ordine $2s-2$ almeno; ma poichè $s > 2$, sarà $2s-2 > s$, e quindi l'operazione (YY_i), di G e di ordine $> s$ sarà identicamente nulla:

$$0 = (YY_i) = \sum_1^n{}_j \left(\sum_1^n{}_k \frac{\partial \xi_k}{\partial x_i} \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} - \sum_1^n{}_k \xi_k \frac{\partial^2 \xi_j}{\partial x_i \partial x_k} \right) p_j + \ldots$$

sempre trascurando i termini di ordine $> 2s-2$. Quindi si avranno le n^2 equazioni

$$(4) \qquad \sum_1^n{}_k \left(\frac{\partial \xi_k}{\partial x_i} \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} - \xi_k \frac{\partial^2 \xi_j}{\partial x_i \partial x_k} \right) = 0 \qquad (i, j = 1 \ldots n)$$

Ricordiamo che le $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n$ sono forme di grado s in $x_1, x_2, \ldots, x_n$: pel teorema di Eulero sulle funzioni omogenee sarà quindi

$$\sum_1^n{}_i \frac{\partial \xi_k}{\partial x_i} x_i = s\xi_k, \quad \sum \frac{\partial^2 \xi_j}{\partial x_i \, \partial x_k} x_i = (s-1) \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k}.$$

Quindi moltiplicando per x_i le (4) e sommando rapporto ad i, si otterrà

$$(5) \qquad 0 = \sum_1^n{}_k \xi_k \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} \qquad (j = 1, \ldots n)$$

Deriviamo rapporto ad x_i queste equazioni (5); si ottiene:

$$0 = \sum_1^n{}_k \left(\frac{\partial \xi_k}{\partial x_i} \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} + \xi_k \frac{\partial^2 \xi_j}{\partial x_i \, \partial x_k} \right) \qquad (j, i = 1, \ldots n)$$

Confrontando queste equazioni con le (4), avremo quindi

$$(6) \qquad \sum_1^n{}_k \frac{\partial \xi_k}{\partial x_i} \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} = 0 \qquad (j, i = 1, \ldots n) \text{ (1)}$$

Le ξ_k e le $\frac{\partial \xi_k}{\partial x_i}$ soddisfanno quindi per (5) e per (6) ad uno stesso sistema di equazioni lineari omogenee: affinchè le ξ non siano tutte nulle dovrà essere nullo il determinante dei coefficienti. Ma questo è il determinante funzionale delle ξ rapporto alle x; dovrà quindi essere $\frac{\partial(\xi_1 \, \xi_2 \ldots \xi_n)}{\partial(x_1 \, x_2 \ldots x_n)} = 0$. Le ξ non sono quindi funzioni indipendenti delle x; noi potremo supporre che fra esse ve ne siano r sole indipendenti e che queste siano precisamente $\xi_1 \, \xi_2 \ldots \xi_r$. Sarà quindi

$$(7) \qquad \frac{\partial \xi_{r+h}}{\partial x_i} = \sum_1^r{}_k A_{r+h\,k} \frac{\partial \xi_k}{\partial x_i} \quad (h = 1 \ldots n-r, \, i = 1 \ldots n)$$

Donde pel teorema di Eulero sarà pure

$$(8) \qquad \xi_{r+h} = \sum_1^r{}_k A_{r+h\,k} \, \xi_k.$$

Sostituendo nelle (6) a $\frac{\partial \xi_{r+h}}{\partial x_i}$ i loro valori dati dalle (7), si otterrà

$$\sum_1^r{}_k \frac{\partial \xi_k}{\partial x_i} \left(\frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} + A_{r+1k} \frac{\partial \xi_j}{\partial x_{r+1}} + A_{r+2k} \frac{\partial \xi_j}{\partial x_{r+2}} + \ldots A_{hk} \frac{\partial \xi_j}{\partial x_n} \right) = 0$$

(1) Si noti che le (6) per il teorema di Eulero hanno per conseguenza le (5); e che quindi le (6) sono equivalenti alle (4) perchè quelle si deducono da queste e viceversa queste dalle (6) e dalle (5). Esse esprimono quindi completamente la condizione che (YY_i) abbia nulli i suoi termini di ordine minimo.

Ma per ipotesi in $\frac{\partial(\xi_1 \xi_2 \ldots \xi_r)}{\partial(x_1 x_3 \ldots x_n)}$ esiste un minore $\neq 0$ d'ordine r, quindi si avrà identicamente

$$(9) \qquad \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} = -\sum_1^{n-r}{}_h A_{r+hk} \frac{\partial \xi_j}{\partial x_{r+h}} \quad (j=1\ldots n\,;\, k=1\ldots r)$$

Segue di qui che la caratteristica di $\frac{\partial(\xi_1 \xi_2 \ldots \xi_r)}{\partial(x_1 x_2 \ldots x_n)}$ è $\leq n-r$, ma essa è $=r$, quindi dev'essere $r \leq n-r$ ossia $r \leq \left[\frac{n}{2}\right]$, dove $\left[\frac{n}{2}\right]$ indica il massimo intero contenuto in $\frac{n}{2}$.

Osservazione. — Le A_{r+hk} sono funzioni omogenee di grado 0 nelle $x_1 x_2 \ldots x_n$; non però qualunque, poichè esse debbono soddisfare alle condizioni di integrabilità delle (7) e (9). Se noi supponiamo $n=2\,,3$ si deduce di qui facilmente che le A_{r+hk} sono costanti. Infatti per l'ultima osservazione dovendo essere $r \leq \left[\frac{n}{2}\right]$, sarà in questi casi $r=1$. Quindi le (7) diverranno $\frac{\partial \xi_h}{\partial x_i} = A_h \frac{\partial \xi_1}{\partial x_i}$ $(h=2\,,3\;;\; i=1\,,2\,,3)$ e le (8) $\xi_h = A_h \xi_1$. Da queste ultime derivando e confrontando colle precedenti si deduce $\frac{\partial A_h}{\partial x} = 0$ e quindi $A_h = \text{cost.}$

2. Supponiamo ora $s > 4$. Allora l'operazione $Y_{il} = (Y_i X_l)$ sarà una operazione di G di ordine $s-2$ almeno:

$$(10) \qquad Y_{il} = \sum_1^n{}_i \frac{\partial^2 \xi_j}{\partial x_i \partial x_l} p_j + \ldots$$

Ed essendo $s > 4$ sarà $2s-4 > s$ e quindi l'operazione $(Y_{il} Y_m)$ di ordine $2s-4$ almeno sarà identicamente nulla. Ma si ha

$$(Y_{il} Y_m) = \sum_1^n{}_j \left(\sum_1^n{}_k \frac{\partial^2 \xi_k}{\partial x_i \partial x_l} \frac{\partial^2 \xi_j}{\partial x_m \partial x_k} - \sum_1^n{}_k \frac{\partial \xi_k}{\partial x_m} \frac{\partial^3 \xi_j}{\partial x_i \partial x_l \partial x_k} \right) p_j + \ldots$$

Quindi dovrà essere

$$\sum_1^n{}_k \left(\frac{\partial^2 \xi_k}{\partial x_i \partial x_l} \frac{\partial^2 \xi_j}{\partial x_m \partial x_k} - \frac{\partial \xi_k}{\partial x_m} \frac{\partial^3 \xi_j}{\partial x_i \partial x_l \partial x_k} \right) = 0 \qquad (i\,,l\,,m\,,j=1\ldots n)$$

Moltiplicando per x_m e sommando, si otterrà dal teorema di Eulero

$$(11) \qquad (s-1) \sum_1^n{}_k \frac{\partial^2 \xi_k}{\partial x_i \partial x_l} \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} - s \sum_1^n \xi_k \frac{\partial^3 \xi_j}{\partial x_i \partial x_l \partial x_k} = 0$$

Ma derivando (6) rapporto ad x_l si ottiene

$$(12) \qquad \sum_1^n{}_k \frac{\partial^2 \xi_k}{\partial x_i \, \partial x_l} \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} + \sum_1^n{}_k \frac{\partial \xi_k}{\partial x_i} \frac{\partial^2 \xi_j}{\partial x_k \, \partial x_l} = 0$$

E similmente, osservando che per (6) e (4) si ha $\sum \xi_k \frac{\partial^2 \xi_i}{\partial x_l \, \partial x_k} = 0$, e derivando rapporto ad x_i quest'ultima equazione si ha

$$(13) \qquad \sum_1^n{}_k \frac{\partial^2 \xi_i}{\partial x_l \, \partial x_k} \frac{\partial \xi_k}{\partial x_i} + \sum_1^n{}_k \xi_k \frac{\partial^3 \xi_j}{\partial x_i \, \partial x_l \, \partial x_k} = 0$$

Sottraendo dalla (12) la (13) e confrontando con (11) si ha

$$(14) \qquad \sum_1^n{}_k \frac{\partial^2 \xi_k}{\partial x_i \, \partial x_l} \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} = 0 \qquad (i, l, j = 1 \ldots n)$$

Le (14) non sono altro che le (6) in cui a $\frac{\partial \xi_k}{\partial x_i}$ si è sostituito $\frac{\partial^2 \xi_k}{\partial x_i \, \partial x_l}$: quindi le derivate seconde debbono soddisfare all'equazioni stesse che le derivate prime, e cioè dovrà essere

$$(15) \qquad \frac{\partial^2 \xi_{r+h}}{\partial x_i \, \partial x_l} = \sum_1^r{}_k A_{r+hk} \frac{\partial^2 \xi_k}{\partial x_i \, \partial x_l} \qquad (h = 1 \ldots n - r \, , \; i, l = 1 \ldots n)$$

D'altra parte, derivando (7) si ha

$$\frac{\partial^2 \xi_{r+h}}{\partial x_i \, \partial x_l} = \sum_1^r{}_k A_{r+hk} \frac{\partial^2 \xi_k}{\partial x_i \, \partial x_l} + \sum_1^r{}_k \frac{\partial A_{r+hk}}{\partial x_l} \frac{\partial \xi_k}{\partial x_i}$$

e confrontando con (15) si deduce

$$\sum_1^r{}_k \frac{\partial A_{r+hk}}{\partial x_l} \frac{\partial \xi_k}{\partial x_i} = 0 \qquad (h = 1 \ldots n - r \, , \; i, l = 1 \ldots n)$$

donde, per essere $\frac{\partial(\xi_1 \, \xi_2 \ldots \xi_r)}{\partial(x_1 \, x_2 \ldots x_n)} \neq 0$, si ottiene $\frac{\partial A_{r+hk}}{\partial x_l} = 0$ ossia $A_{r+hk} = \text{cost.}$

L'operazione Yf si potrà, per le (8), scrivere nella forma

$$Yf = \xi_1(p_1 + A_{r+11} \, p_{r+1} + \ldots A_{n1} \, p_n) + \xi_3(p_2 + A_{r+12} \, p_{r+1} + \ldots A_{n2} \, p_n) + \\ \ldots + \xi_r(p_r + A_{r+1r} \, p_{r+1} + \cdots + A_{nr} \, p_n)$$

Facciamo la trasformazione di coordinate

$$(16) \qquad \begin{gathered} x'_1 = x_1 \; , \; x'_2 = x_2 \, , \ldots , \, x'_r = x_r \\ x'_{r+h} = x_{r+h} - A_{r+h1} \, x_1 - A_{r+h2} \, x_2 - \cdots - A_{r+hr} \, x_r \end{gathered}$$

che, poichè le A sono costanti, è regolare nell'origine, e non muta quindi

la distribuzione canonica delle operazioni secondo l'ordine; sarà $p'_k = p_k + A_{r+1k} p_{r+1} + \ldots + A_{nk} p_n$ $(k \leq r)$, quindi la Yf si muterà nell'altra

$$Yf = \xi_1 p'_1 + \xi_2 p'_2 + \ldots \xi_r p'_r + \ldots$$

Le ξ saranno forme nelle nuove variabili x'; le (9) ci dicono però che esse non dipendono da $x'_1 x'_2 \ldots x'_r$. Si può quindi conchiudere intanto che:

Se in un gruppo G *transitivo esiste una operazione* Yf *di ordine massimo* $s > 4$, *si può con un cambiamento di variabili portarla nella forma* $Yf = \xi_1 p_1 + \xi_2 p_2 + \ldots \xi_r p_r + \ldots$ (tralasciando i termini di ordine $> s$) *dove è* $r \leq \left[\frac{n}{2}\right]$ *e le* ξ *sono funzioni di* $x_{r+1} x_{r+2} \ldots x_n$ *soltanto.* Si noti che le stesse conclusioni valgono non solo se l'ordine di Yf è l'ordine massimo s, ma anche se è un ordine s' tale che $2s' - 4 > s$.

Osservazione. — Per $n = 2, 3$ la osservazione in fine al n. 1 ci dice che le stesse conclusioni valgono per $s > 2$.

3. Si supponga ora che il gruppo G contenga oltre ad Yf un'altra operazione di ordine s: $\overline{Yf} = \sum_1^n {}_j \eta_j p_j + \ldots$; esso conterrà allora tutte le operazioni $Y^{(t)} f = \overline{Yf} + t Yf$ dove t è un parametro arbitrario:

$$(17) \quad Y^{(t)} f = \boldsymbol{H}_1^{(t)} p_1 + \boldsymbol{H}_2^{(t)} p_2 + \cdots + \boldsymbol{H}_r^{(t)} p_r + \eta_{r+1} p_{r+1} + \cdots + \eta_n p_n + \cdots$$

$$(\boldsymbol{H}_i^{(t)} = \eta_i + t\xi_i)$$

Operando sopra $Y^{(t)} f$ come su Yf si otterrebbe che, con un conveniente mutamento di variabili, si può portare $Y^{(t)} f$ nella forma del n. 2; ma non si potrebbe affermare che le operazioni $Y^{(t)} f$, Yf si possono *contemporaneamente* portare nella forma predetta, perchè il cambiamento di variabili potrebbe dipendere da t. Il seguente ragionamento varrà ad escludere questo dubbio. Osserviamo perciò che le funzioni $\boldsymbol{H}_1^{(t)} \boldsymbol{H}_2^{(t)} \ldots \boldsymbol{H}_r^{(t)} \eta_{r+1} \ldots \eta_n$ non sono indipendenti non solo quando si riguardino quali funzioni di $x_1 x_2 \ldots x_n$, ma anche di $x_1 x_2 \ldots x_n t$. Infatti, posto, in modo analogo al n. 1, $Y_i^{(t)} = (Y^{(t)} X_i)$, si hanno le identità $(Y^{(t)} Y) = 0$ $(Y_i^{(t)} Y) = 0$. Le quali si tradurranno nelle equazioni

$$(18) \qquad \sum_1^{n-r} {}_k \eta_{r+k} \frac{\partial \xi_j}{\partial x_{r+k}} - \sum_1^r {}_k \xi_k \frac{\partial \boldsymbol{H}_j^{(t)}}{\partial x_k} = 0 \quad (j = 1 \ldots r)$$

$$\sum_1^r {}_k \xi_k \frac{\partial \eta_{r+j}}{\partial x_k} = 0 \qquad (j = 1 \ldots n - r)$$

$$(19) \quad \sum_1^{n-r} {}_k \frac{\partial \eta_{r+k}}{\partial x_i} \frac{\partial \xi_j}{\partial x_{r+k}} - \sum_1^r \xi_k \frac{\partial^2 \boldsymbol{H}_j^{(t)}}{\partial x_i \, \partial x_k} = 0 \qquad (i = 1 \ldots n, \, j = 1 \ldots r)$$

$$\sum_1^r \xi_k \frac{\partial^2 \eta_{r+j}}{\partial x_i \, \partial x_k} = 0 \qquad (j = 1 \ldots n - r, \, i = 1 \ldots n)$$

Moltiplicando le (19) per x_i e sommando rispetto ad i per ogni valore fisso di j, sempre pel teorema di Eulero sarà

$$s \sum_1^{n-r}{}_k \eta_{r+k} \frac{\partial \xi_j}{\partial x_{r+k}} - (s-1) \sum_1^r{}_k \xi_k \frac{\partial \boldsymbol{H}_j^{(t)}}{\partial x_k} = 0 \qquad (j = 1 \ldots r)$$

$$\sum \xi_k \frac{\partial \eta_{r+j}}{\partial x_k} = 0 \qquad (j = 1 \ldots n-r)$$

Confrontando con le (18) si avrà quindi

$$\sum \xi_k \frac{\partial \boldsymbol{H}_j^{(t)}}{\partial x_k} = 0 \qquad \sum \xi_k \frac{\partial \eta_{r+j}}{\partial x_k} = 0$$

Ma possiamo scrivere $\xi_k = \dfrac{\partial \boldsymbol{H}_k^{(t)}}{\partial t}$, quindi infine si avrà

$$(20) \quad \frac{\partial \boldsymbol{H}_1^{(t)}}{\partial t} \frac{\partial \boldsymbol{H}_j^{(t)}}{\partial x_1} + \frac{\partial \boldsymbol{H}_2^{(t)}}{\partial t} \frac{\partial \boldsymbol{H}_j^{(t)}}{\partial x_2} + \cdots + \frac{\partial \boldsymbol{H}_r^{(t)}}{\partial t} \frac{\partial \boldsymbol{H}_j^{(t)}}{\partial x_r} = 0 \qquad (j = 1 \ldots r)$$

$$(21) \quad \frac{\partial \boldsymbol{H}_1^{(t)}}{\partial t} \frac{\partial \eta_{r+j}}{\partial x_1} + \frac{\partial \boldsymbol{H}_2^{(t)}}{\partial t} \frac{\partial \eta_{r+j}}{\partial x_2} + \cdots + \frac{\partial \boldsymbol{H}_r^{(t)}}{\partial t} \frac{\partial \eta_{r+j}}{\partial x_r} = 0 \qquad (j = 1 \ldots n-r)$$

D'altra parte varranno per le $\boldsymbol{H}^{(t)}, \eta$ le equazioni analoghe alle (6):

$$(22) \quad \frac{\partial \boldsymbol{H}_1^{(t)}}{\partial x_i} \frac{\partial \boldsymbol{H}_j^{(t)}}{\partial x_1} + \frac{\partial \boldsymbol{H}_2^{(t)}}{\partial x_i} \frac{\partial \boldsymbol{H}_j^{(t)}}{\partial x_2} + \cdots + \frac{\partial \boldsymbol{H}_r^{(t)}}{\partial x_i} \frac{\partial \boldsymbol{H}_j^{(t)}}{\partial x_r} + \frac{\partial \eta_{r+1}}{\partial x_i} \frac{\partial \boldsymbol{H}_j^{(t)}}{\partial x_{r+1}} + \cdots +$$
$$+ \frac{\partial \eta_n}{\partial x_i} \frac{\partial \boldsymbol{H}_j^{(t)}}{\partial x_n} = 0 \qquad (i = 1 \ldots n\,,\ j = 1 \ldots r)$$

$$(23) \quad \frac{\partial \boldsymbol{H}_1^{(t)}}{\partial x_i} \frac{\partial \eta_{r+j}}{\partial x_1} + \frac{\partial \boldsymbol{H}_2^{(t)}}{\partial x_i} \frac{\partial \eta_{r+j}}{\partial x_2} + \cdots + \frac{\partial \boldsymbol{H}_r^{(t)}}{\partial x_i} \frac{\partial \eta_{r+j}}{\partial x_r} + \frac{\partial \eta_{r+1}}{\partial x_i} \frac{\partial \eta_{r+j}}{\partial x_{r+1}} + \cdots +$$
$$+ \frac{\partial \eta_n}{\partial x_i} \frac{\partial \eta_{r+j}}{\partial x_n} = 0 \qquad (i = 1 \ldots n\,,\ j = 1 \ldots n-r)$$

Dai sistemi (20), (22) e (21), (23) si deduce che la matrice funzionale $\dfrac{\partial(\boldsymbol{H}_1^{(t)}\, \boldsymbol{H}_2^{(t)} \ldots \boldsymbol{H}_r^{(t)}\, \eta_{r+1}\, \eta_{r+2} \ldots \eta_n)}{\partial(x_1\, x_2 \ldots x_n\, t)}$ è nulla: fra le funzioni indipendenti potremo scegliere le $\boldsymbol{H}_1^{(t)} \ldots \boldsymbol{H}_r^{(t)}$, poichè già sono indipendenti le $\xi_1\, \xi_2 \ldots \xi_r$; siano $\boldsymbol{H}_1^{(t)}\, \boldsymbol{H}_2^{(t)} \ldots \boldsymbol{H}_r^{(t)}\, \eta_{r+1} \ldots \eta_{r_1}$ le funzioni indipendenti, sarà

$$(24) \quad \begin{aligned} \frac{\partial \eta_{r_1+h}}{\partial x_i} &= \sum_1^r{}_k \mathrm{B}_{r_1+h\,k} \frac{\partial \boldsymbol{H}_k^{(t)}}{\partial x_i} + \sum_1^{r-r_1}{}_k \mathrm{B}_{r_1+h\,r+k} \frac{\partial \eta_{r+k}}{\partial x_i} \\ 0 &= \sum_1^r{}_k \mathrm{B}_{r_1+h\,k} \frac{\partial \boldsymbol{H}_k^{(t)}}{\partial t} \end{aligned}$$

Si proceda come al n. 1: si otterranno per le (24) dalle (20)-(23) le equazioni

$$
(25)\qquad
\begin{aligned}
&\sum_1^r{}_k \frac{\partial H_k^{(t)}}{\partial x_i}\left(\frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_k} + B_{r_1+1k}\frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_{r_1+1}} + \cdots + B_{nk}\frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_n}\right) + \\
&+ \sum_1^{r-r_1}{}_k \frac{\partial \eta_{r+k}}{\partial x_i}\left(\frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_{r+k}} + B_{r_1+1\,r+k}\frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_{r_1+1}} + \cdots + B_{nr+k}\frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_n}\right) = 0 \\
&\sum_1^r{}_k \frac{\partial H_k^{(t)}}{\partial t}\left(\frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_k} + B_{r_1+1k}\frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_{r_1+1}} + \cdots + B_{nk}\frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_n}\right) = 0 \ (^1)
\end{aligned}
$$

e le analoghe in cui nelle parentesi ad $H_j^{(t)}\,(j=1\ldots r)$ è sostituito $\eta_{r+j}\,(j=1\ldots n-r)$. Quindi considerando che $\dfrac{\partial(H_1^{(t)}\,H_2^{(t)}\ldots H_r^{(t)}\,\eta_{r+1}\ldots\eta_{r_1})}{\partial(x_1\,x_2\ldots x_n\,t)} \neq 0$, si dedurranno le analoghe delle (9)

$$
(26)\qquad
\begin{aligned}
&\frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_k} = -\sum_1^{n-r_1}{}_h B_{r_1+hk}\frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_{r_1+h}} \qquad (j=1\ldots r\,,\ k=1\ldots r_1) \\
&\frac{\partial \eta_{r+j}}{\partial x_k} = -\sum_1^{n-r_1}{}_h B_{r_1+hk}\frac{\partial \eta_{r+j}}{\partial x_{r_1+h}} \qquad (j=1\ldots n-r\,,\ k=1\ldots r_1)
\end{aligned}
$$

Procedendo ora come al n. 2 col considerare che si ha $(Y_{il}^{(t)}\,Y_m^{(t)})=0$ $(Y_i^{(t)}\,Y_m)=0$ si giunge facilmente alla conclusione che le B sono tutte costanti. Ma allora le seconde delle (24), che si possono pure scrivere $\sum_1^r B_{r_1+hk}\,\xi_k = 0$, ci dicono, appena che si ricordi che le ξ sono indipendenti, che tutte le B i cui secondi indici sono $\leq r$ sono nulle, e che le (24), (26) si riducono rispettivamente alle

$$
(27)\qquad
\begin{aligned}
&\frac{\partial \eta_{r_1+h}}{\partial x_i} = \sum_k^{r-r_1}{}_k B_{r_1+hr+k}\frac{\partial \eta_{r+k}}{\partial x_i} \qquad (i=1\ldots n\,,\ h=1\ldots n-r_1) \\
&\frac{\partial \eta_{r+j}}{\partial x_k} = \frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_k} = 0 \qquad (k=1\ldots r) \\
&\frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_{r+k}} = -\sum B_{r_1+hr+k}\frac{\partial H_j^{(t)}}{\partial x_{r_1+h}} \qquad (k=1\ldots r_1-r) \\
&\frac{\partial \eta_{r+j}}{\partial x_{r+k}} = -\sum B_{r_1+hr+k}\frac{\partial \eta_{r+j}}{\partial x_{r+h}} \qquad (k=1\ldots r_1-r)
\end{aligned}
$$

E si giungerà infine alla conclusione che, mediante la trasformazione indipendente da t

$$
(28)\qquad
\begin{aligned}
&x'_1 = x_1\,,\ x'_2 = x_2\,,\ \ldots,\ x'_r = x_r\,,\ x'_{r+1} = x_{r+1}\,,\ \ldots,\ x'_{r_1} = x_{r_1} \\
&x'_{r_1+h} = x_{r_1+h} - B_{r_1+hr+1}\,x_{r+1} - \cdots - B_{r_1+hr_1}\,x_{r_1}\,,
\end{aligned}
$$

(1) Si noti che per le seconde delle (24) queste equazioni sono identiche alle (20).

la quale opera soltanto sulle $x_{r+1} \dots x_n$ e quindi non muta la forma già assegnata per la Yf nel teorema del n. 2, si potrà portare la $Y^{(t)}f$ nella forma

$$Y^{(t)}f = H_1^{(t)} p_1 + \cdots + H_r^{(t)} p_r + \eta_{r+1} p_{r+1} + \cdots + \eta_{r_1} p_{r_1} + \cdots$$

i termini tralasciati essendo di ordine $> s$, dove le $H_1^{(t)} \dots H_r^{(t)} \eta_{r+1} \dots \eta_{r_1}$ sono funzioni indipendenti di $x_{r_1+1}, x_{r_1+2}, \dots, x_n, t$. Si noti che dovrà quindi essere $r_1 \leq n - r_1 + 1$.

È chiaro ormai che allo stesso modo si può procedere qualora fossero più di due le operazioni di ordine s di G, quindi si può conchiudere col teorema annunciato:

Se un gruppo transitivo G *nello spazio ad n dimensioni possiede* τ_s *operazioni di ordine massimo* $s > 4$, *si può con una trasformazione lineare portare tali operazioni contemporaneamenete nella forma*

$$Yf = \xi_1 p_1 + \xi_2 p_2 + \cdots + \xi_r p_r + \cdots$$

dove i termini tralasciati sono di ordine $> s$ *e le* $\xi_1 \xi_2 \dots \xi_r$ *sono solo funzioni di* $x_{r+1} x_{r+2} \dots x_n$. *Sarà quindi necessariamente* $r < n$. *Di più* r *soddisfarà alla diseguaglianza* $r \leq n - r + \tau_s$ *ossia* $\leq r \left[\frac{n + \tau_s}{2} \right]$.

Si noti che lo stesso si può dire per le operazioni di ordine s' tali che $2s' - 4 > s$.

Osservazione. — Per $n = 2, 3$ il teorema vale appena $s > 2$ (o $2s' - 2 > s$).

Mineralogia. — *L'acqua nell'heulandite di Montecchio Maggiore* (1). Nota di Angelo Antonio Ferro, presentata dal Socio G. Struever.

Prima del 1896 le numerose ricerche intorno alla quantità d'acqua contenuta nelle heulanditi, alla sua eliminazione e ripresa per riscaldamento e abbassamento di temperatura, e gli studî sul contegno ottico del minerale non avevano conseguito ancora tali risultati che stabilissero in modo definitivo e con tutta sicurezza la natura dei legami fra l'acqua e il sale anidro (2).

(1) Lavoro incominciato nel Gabinetto di Mineralogia della R. Università di Genova ed ultimato nel Gabinetto di Scienze naturali del R. Liceo di Sondrio.

(2) Fra le principali pubblicazioni in merito a queste ricerche sono a notarsi: M. A. Damour, (Ann. de Ch. et Ph. 1858, 53, 438; P. Jannasch, (Neues Jahrb. f. Min. Geol. und P. 1881, 2); E. Mallard, *De l'action de la chaleur sur la heulendite* (Bull. Soc. Min. de France, 1882, 5); P. Jannasch, *Ueber die Bestimmung des aus Mineralien durch Trockenmittel* ect. (Neues Jahrb. für Min. Geol. u. P. 1884, 2); P. Jannasch, *Die Zusammersetzung des Herlendit's von Andreasberg* ect. (Neues Jahrb. für Min. Geol. u. P. 1887, 39); C. Hersch, *Der Warzergehelt der Zeolithe* (Zeitsch. f. Kr. u. Min. 1887, 17, 216).

Ma nel 1896 un interessante e dettagliato lavoro di E. Friedel [1] venne a portare luce nuova sull'argomento. Le ricerche che egli intraprese e i risultati cui potè arrivare gli permisero di stabilire alcune norme generali intorno ai rapporti, nelle zeoliti, fra l'acqua e il sale anidro. In un suo lavoro pubblicato due anni dopo [2] potè confermare, mediante considerazioni di termodinamica, i risultati che già aveva conseguito in precedenza. I suoi esperimenti, fatti in ispecial modo sull'analcime, cabasite ed armotomo, dimostrano che *l'acqua delle zeoliti è semplicemente inclusa e non già combinata chimicamente.*

Dopo tali esperimenti e conclusioni io ritenni opportuno ed interessante fare alcune ricerche sull'heulandite di Montecchio Maggiore (studiata, come è noto, dal punto di vista cristallografico, ottico e chimico dall'Artini e dal Negri) [3] allo scopo:

1° di determinare la quantità d'acqua che essa va perdendo per l'azione di sostanze disidratanti e per l'aumento di temperatura;

2° di ripetere per la detta heulandite gli esperimenti fatti da Friedel sopra altre zeoliti;

3° di dedurre, dai risultati delle ricerche sperimentali, quanta dell'acqua contenuta nell'heulandite sia da ritenersi acqua d'imbibizione e quanta altra invece sia eventualmente da considerarsi come acqua di cristallizzazione o di combinazione.

Per circostanze indipendenti dalla mia volontà, non potei fare tutte le ricerche che mi proponevo di eseguire; il presente lavoro era già quasi del tutto ultimato quando venni in ritardo a conoscenza di quello di Rinne pubblicato nel 1899 [4]; egli studiò l'heulandite di Berufjord e venne a conclusioni che non si accordano in tutto con quelle di Friedel i cui lavori non sono citati dal Rinne; questi dopo d'avere discusso dell'opportunità di assegnare alla formula dell'heulandite sei molecole d'acqua piuttosto che cinque, conclude che l'acqua ed il sale stanno fra loro nei rapporti di una soluzione solida (loc. cit., pagg. 30, 31).

Ciò premesso, espongo in breve i risultati delle mie ricerche.

Perdita d'acqua per l'azione di sostanze disidratanti. Una data quantità di minerale, diligentemente scelto e ridotto in minuta polvere, venne posta per molto tempo, alle volte per oltre quattro mesi, in un essiccatore a

(1) G. Friedel, (Bull. Soc. Franc. Min. 1896-99).

(2) G. Friedel, (Bull. Soc. Franc. Min. 1898, 5).

(3) E. Artini, *Ricerche cristallografiche sull'heulandite di Montecchio Maggiore* (R. Acc. Lincei, Rend. 1884, 4); G. B. Negri, *Studio chimico di alcune Natroliti venete* (Riv. di Min. e crist. ital., 1890).

(4) Rinne, Beitrag z. Kenntniss der Natur des Krystallwassers (Neues Jahrb. f. Min. Geol. und Pal. 1899, I). Al prof. Luigi Brugnatelli che gentilmente mi ha favorito tale pubblicazione ed altri appunti bibliografici, i miei vivissimi ringraziamenti.

cloruro di calcio, disponendo le cose in modo che fosse possibile sottrarre il minerale dall'azione dell'aria tutte le volte che veniva tolto dall'essiccatore; la sostanza quasi ogni giorno veniva pesata per prendere nota della graduale perdita d'acqua. L'esperimento fu da me ripetuto parecchie volte nelle stesse condizioni, solo variando la quantità di cloruro di calcio nell'essiccatore. Fra tutti i risultati espongo soltanto quelli che vennero ottenuti esperimentando con una quantità di cloruro di calcio ben secco, del peso di circa gr. 120, per un tempo superiore a quattro mesi e con un peso di heulandite equivalente a gr. 1,2163.

Durata dell'esperimento	Peso dell'acqua perduta	Percentuale dell'acqua perduta
dopo 1 giorno	gr. 0,0184	1,51 %
» 2 giorni	» 0,0270	2,22
» 3 »	» 0,0332	2,73
» 4 »	» 0,0358	2,94
» 5 »	» 0,0375	3,08
» 6 »	» 0,0385	3,16
» 7 »	» 0,0395	3,24
» 8 »	» 0,0404	3,32
» 9 »	» 0,0413	3,39
» 10 »	» 0,0422	3,47
» 12 »	» 0,0440	3,62
» 18 »	» 0,0487	4,00
» 25 »	» 0,0531	4,36
» 30 »	» 0,0553	4,54
» 45 »	» 0,0635	5,22
» 60 »	» 0,0702	5,77
» 72 »	» 0,0738	6,07
» 84 »	» 0,0766	6,30
» 120 »	» 0,0838	6,89
» 125 »	» 0,0845	6,95
» 130 »	» 0,0850	6,99
» 135 »	» 0,0853	7,01

I miei risultati non sono perfettamente d'accordo con quelli ottenuti dagli altri sperimentatori e per altre heulanditi; mi parve quindi in primo luogo opportuno cercarne le cause e nello stesso tempo stabilire possibilmente le leggi che regolano il processo di disidratazione dell'heulandite per l'azione del cloruro di calcio.

Già si sapeva che la facilità maggiore o minore di perdere acqua da parte delle zeoliti era dovuta al loro grado di polverizzazione, inoltre si poteva pur prevedere che la più facile o difficile tendenza di perdere acqua dipendesse dalla composizione chimica delle zeoliti e forse anche, per una data specie, dall'essere tratta da una o da altra località. Io ho riconosciuto per l'heulandite di Montecchio Maggiore che la causa principale, nei suoi effetti quantitativi, della disidratazione per opera del cloruro di calcio consiste nel rapporto reciproco di peso fra il minerale idrato e la sostanza disidratante e nel reciproco potere igroscopico dipendente dalla quantità d'acqua già assorbita.

Infatti, in seguito alle molteplici serie di esperimenti da me eseguiti, io constatai:

1° che dopo l'azione del cloruro di calcio, l' heulandite riprendeva dall'aria atmosferica tutta l'acqua ceduta in precedenza, salvo piccole differenze in più o in meno secondo la temperatura e lo stato igrometrico dell'aria;

2° che, sottoposto nell'essiccatore a cloruro di calcio il minerale idrato, la perdita di peso per eliminazione d'acqua in un dato intervallo di tempo, è maggiore o minore secondo che maggiore o minore è il rapporto ponderale fra il cloruro di calcio e l'heulandite, e secondo che minore o maggiore è il contenuto d'acqua nel cloruro di calcio;

3° che la disidratatazione dell'heulandite tende ad arrestarsi dopo un breve o lungo periodo di tempo secondo i detti rapporti, e che la percentuale complessiva d'acqua perduta cresce, entro certi limiti, col crescere della durata dell'esperimento pur non essendovi, per quanto si disse, proporzionalità diretta;

4° che la massima perdita d'acqua dell'heulandite per opera del cloruro di calcio, si ottiene sperimentando con quantità in peso delle due sostanze nel rapporto di 1 a 100 circa; che tale perdita corrisponde a circa 6,90-7,10 % del peso dell'heulandite idrata, e che l'aumento in quantità del cloruro di calcio oltre quella anzidetta (cioè 100 volte il peso dell'heulandite) determina soltanto una più rapida disidratazione.

I risultati che io ho ottenuto vengono così a completare quelli del Friedel, perchè non solo mettono meglio in evidenza la natura dei legami fra l'acqua eliminatasi dall'heulandite e il sale anidro, e dimostrano appunto che essa deve considerarsi acqua igroscopica trattenuta dal minerale in rapporto al coefficiente di capillarità e di adesione, ma stabiliscono pure che lo stato d'equilibrio nel grado igroscopico d'un mezzo ambiente dipende dal potere assorbente delle sostanze igroscopische che vi si trovano e dalla loro quantità.

Inoltre, siccome la massima perdita d'acqua per opera del cloruro di calcio è eguale a circa 6,90-7,10 % e poichè, come apparirà in seguito dai risultati ottenuti col riscaldamento, l'heulandite da me studiata per divenire completamente anidra deve cedere una quantità d'acqua corrispondente a 16,46 %, consegue che dopo l'eliminazione massima d'acqua per mezzo del cloruro di calcio, ne rimane nel minerale da 9,56 a 9,36 %, ossia ne restano, in modo assai approssimativo, tre molecole. Si può puindi concludere per l'heulandite di Montecchio Maggiore che *la quantità d'acqua corrispondente a tre molecole è unita al silicato più intensamente dell'altra la quale rappresenta anzi acqua igroscopica e quindi tale da considerarsi chimicamente affatto indipendente dal minerale.*

Dopo gli esperimenti col cloruro di calcio, mi occupai brevemente della determinazione dell'aumento di peso che avrebbe conseguito l'heulandite nel lasciarla, per un tempo vieppiù crescente, in un ambiente saturo di vapore acqueo e constatai notevoli aumenti di peso per avvenuto assorbimento dell'acqua; il minerale esposto poi all'aria atmosferica perdette, poco più o poco meno, l'acqua che aveva acquistato.

Questo dimostra che l'heulandite si comporta infatti come una sostanza igroscopica e conseguentemente il suo grado completo d'idratazione dipende, oltrechè dalla temperatura, dall'umidità dell'aria ambiente. Inoltre dimostra pure che non è affatto razionale l'assegnare ad essa una formula in cui siano con numeri interi rappresentate le molecole d'acqua.

Perdita d'acqua per riscaldamento. Cominciai a scaldare la sostanza ponendola in stufa ad aria ed aumentando gradatamente la temperatura. Mantenni dapprima la temperatura a 50° per circa mezz'ora, parendomi tal tempo sufficiente a permettere la completa eliminazione di quella quantità d'acqua che a quella temperatura doveva svolgersi; ma per meglio assicurarmene, fatta una prima pesata e rimesso dipoi il minerale nella stufa alla stessa temperatura di 50° per circa un'ora e ripesando, constatai invece che la perdita in peso andava continuando. Mi risolvetti quindi, non solo per la temperatura di 50°, ma altresì per le temperature successive, ad eseguire in modo definitivo le relative pesate quando ripetute prove mi accertavano che il peso rimaneva costante pur prolungando la durata dell'esperimento.

Nella tabella seguente è segnato il *maximum* di eliminazione d'acqua alle varie temperature secondo i risultati dei miei esperimenti; tali risultati corrispondono alle pesate fatte in tempo asciutto e fatte in modo da eliminare, per quanto fosse possibile, una parziale idratazione od aumento di peso per opera dell'aria atmosferica nell'intervallo di tempo che passava dal momento del cessato riscaldamento al momento della pesata.

a 50°	60°	70°	80°	90°	100°	100-104°	110°
2,59 %	3,12	3,93	4,50	4,88	5,33	7,02	8,41
a 120°	130°	140°	150°	200°	250°	rosso nascente	rosso vivo
9,71 %	9,87	10,07	10,44	11,24	12,01	16,04	16,46

Dal complesso dei risultati ottenuti, constatai: che ad una data temperatura l'eliminazione d'acqua procede tanto più lentamemte quanto più bassa è la temperatura; che prolungando sufficientemente la durata dell'esperimento, mantenendo inalterata la temperatura, si ottiene una costante percentuale d'acqua perduta sul cui valore però influisce l'igroscopicità dell'aria; che il *maximum* d'acqua che il minerale può cedere alle varie temperature aumenta coll'aumentare della temperatura stessa senza che vi sia proporzionalità di-

retta e fino ad un limite massimo che è naturalmente rappresentato dalla completa disidratazione.

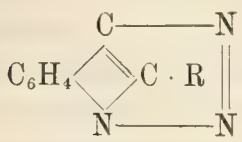
È poi notevole il fatto della eliminazione di circa il 7 % d'acqua alla temperatura di 104° perchè la quantità rimanente nell'heulandite equivale a tre molecole d'acqua e quindi conforta la conclusione annunciata nella prima parte della presente Nota.

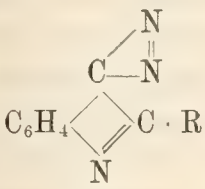
Anche qui i risultati di altri sperimentatori (Damour, Jannasch, Rinne, ecc.) per altre heulanditi, non sono punto concordanti coi miei e nemmeno tra loro. Per l'heulandite di Montecchio Maggiore è notevole la grande quantità di acqua (oltre il 3 %) che si svolge nel breve intervallo di temperatura compreso fra 100° e 110°. Forse tali differenze dipendono da una differenza di composizione chimica (come è noto, il calcio può essere sostituito in quantità maggiore o minore, dallo stronzio e dal sodio).

Per questo motivo io credo che sarebbe assai interessante intraprendere su vasta scala delle accurate ricerche, per stabilire l'influenza della composizione chimica delle varie heulanditi sul loro comportamento ottico e sul processo della loro disidratazione che si effettua, sia per opera di sostanze disidratanti, sia per l'aumento di temperatura.

Chimica. — *Sopra alcuni diazoindoli* [1]. Nota di V. Castellana e di A. D'Angelo, presentata dal Corrispondente A. Angeli.

Le interessanti ricerche sull'azione dell'acido nitroso sull'amminofenilindolo e sull'amminometilindolo, appena iniziate nello scorso anno, e che condussero alla scoperta di nuovi derivati diazoici ai quali possono spettare una o l'altra delle strutture [2],

(I) 

(II) 

(dove R indica il fenile od il metile), confermano i concetti teorici che Angeli espose ancora dodici anni or sono [3].

Egli aveva infatti posto in rilievo come la prossimità di certi gruppi negativi:

$$NH_2 \cdot \underset{|}{CH} \cdot \underset{\underset{O}{\|}}{C} \cdot \;,\; NH_2 \cdot \underset{|}{CH} \cdot \underset{\underset{N}{\|}}{C} \cdot \;,\; NH_2 \cdot \underset{|}{CH} \cdot \underset{\underset{O}{\|}}{S} \cdot \;,\; NH_2 \cdot \underset{|}{CH} \cdot \underset{\underset{C}{\|}}{C} \cdot \;;$$

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università di Palermo.

[2] Acc. Lincei, XIII, 1° sem. 258.

[3] Gazz. Ch. It., 1893, II, 345.

impartisce al residuo amminico la facoltà di dare diazoderivati stabili del tipo dell'etere diazoacetico, e che questi composti vengono forniti soltanto da quei corpi nei quali allo stesso atomo di carbonio è unito l'ammino gruppo ed almeno un atomo di idrogeno.

Allo scopo di determinare quale delle due formole di struttura indicate spettasse ai nostri diazoindoli, e per corredare anche di nuovi fatti e confermare sperimentalmente le superiori vedute, dietro invito del prof. Angeli, abbiamo intrapreso lo studio dei due prodotti, il diazofenilindolo ed il diazometilindolo.

Sottoponendo alla riduzione con zinco ed acido acetico l'etere etilico del β-nitrosofenilindolo, abbiamo ottenuto amminofenilindolo che, per azione dell'acido nitroso, dà con tutta facilità il diazofenilindolo. Invece l'etere etilico del β-nitrofenilindolo, ridotto in modo analogo, fornisce N-etilamminofenilindolo, che sottoposto all'azione dell'acido nitroso non dà il derivato diazoico. Analogamente si comporta l'etere etilico del β-nitrometilindolo.

Questi esempî presentano uno speciale interesse, poichè dimostrano che nel caso in cui il carbonio, cui è legato il gruppo amminico, sia sfornito di un atomo di idrogeno, e che perciò manchi il doppio legame fra C ed N, o quando al posto N non vi sia idrogeno mobile, per azione di acido nitroso, non si ha formazione di diazocomposto. Quindi bisogna ammettere che nel caso in cui si genera il diazoderivato, l'amminofenilindolo reagisca secondo la forma tautomera,

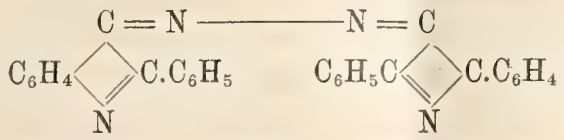
Il carattere di queste sostanze è molto diverso da quello degli altri diazocomposti finora noti. Si sa che questi per azione dei diversi reattivi perdono con facilità tutti e due gli atomi d'azoto, per dare origine ad un grande numero di composti interessanti. Infatti quando si trattano i diazoeteri con alogeni, acidi, aldeidi, acqua, alcool, ecc., essi perdono facilmente azoto per formare prodotti di sostituzione, senza accennare che un minimo innalzamento di temperatura, può alle volte determinare decomposizioni che si compiono in modo rapido e talora esplosivo.

Nei diazocomposti da noi ottenuti invece non si osserva nulla di tutto questo, ed il loro comportamento si scosta totalmente da quello degli altri rappresentanti di questa importante classe di composti finora descritti.

Ciò molto probabilmente è dovuto al fatto che il gruppo diazoico si trova fra due sostituenti in posizione orto.

Così il diazofenilindolo resiste benissimo all'azione dell'acido solforico concentrato; trattato con acido picrico, nitrico, cloridrico, cromico, fornisce i sali corrispondenti, dai quali con gli alcali si riottiene la base inalterata.

Per ebullizione prolungata con acido solforico diluito si ha *azofenilindolo* cui spetta la seguente costituzione:



È noto p. es. che anche l'etere diazosuccinico si trasforma nel corrispondente azocomposto (1).

Stabilissimo agli agenti ossidanti, viene invece subito intaccato dai mezzi riducenti; si ottiene in tal caso fenilindolo e l'azoto si elimina sotto forma di ammoniaca.

Il diazometilindolo alla sua volta, posto a ricadere con acido cloridrico diluito, rimane inalterato e coll'acido picrico o cloridrico gassoso, forma sali, che trattati con carbonato ridanno del pari la base. Quando si tratta con soluzione eterea di iodio, i due atomi d'azoto non si eliminano, ma vengono invece fissati due atomi di alogeno, ottenendosi un prodotto della formola $C_9H_7N_3J_2$.

Merita speciale attenzione questo prodotto di addizione, perchè è il primo che si conosca nella serie dei diazocomposti alifatici.

I nostri diazo sono infine oltremodo sensibili alla luce che li decompone, con sviluppo d'azoto colorandoli in bruno. Questa reazione, come è noto, è caratteristica per taluni diazocomposti aromatici (2).

Accenneremo in ultimo che l'etere etilico del nitrosofenilindolo, per riduzione fornisce amminofenilindolo, mentre invece l'etere etilico del nitrofenilindolo per lo stesso trattamento dà N-etilamminofenilindolo.

Ciò dimostra che nel primo caso il gruppo etilico è fissato all'ossigeno, nell'altro è unito all'azoto dell'anello indolico.

β-amminofenilindolo. — Abbiamo reso molto semplice la preparazione di questo composto, ottenuto la prima volta da Fischer (3), partendo direttamente dal fenilindolo.

Basta aggiungere alla soluzione acetica di questa sostanza, la quantità calcolata di nitrito potassico e, terminata la reazione, un eccesso di polvere di zinco e riscaldare a b. m. sino a che il color giallo del nitrosofenilindolo sia passato al verde.

Separato lo zinco in eccesso, si versa la soluzione in acqua, e tosto si separa l'amminofenilindolo.

Seccato nel vuoto e purificato dal benzolo, si presenta in piccoli aghi di color bruno che fondono con decomposizione a 180°.

(1) Curtius Berichte 18 (1299).
(2) Central-Blatt, 1905, II, 129.
(3) Berichte 21, 1074.

Azoto per $C_{14} H_{12} N_2$.
Trovato 13,15 Calcolato 13,46

Etere etilico del β-nitrosofenilindolo. — Alla soluzione alcoolica di un atomo di sodio, si aggiunge una molecola di nitrosofenilindolo ed una molecola di ioduro di etile in eccesso. Si riscalda sino a reazione neutra; indi si scaccia l'alcool e si riprende il residuo con soluzione diluita di potassa, per eliminare il nitrosocomposto rimasto inalterato.

Il prodotto così ottenuto, lavato con acqua e secco all'aria, cristallizza dall'etere petrolico in aghetti rosso-arancio che fondono a 91°.

Azoto per $C_{16} H_{14} N_2 O$.
Trovato 19,94 Calcolato 11,20

Riduzione. — Si aggiunge un eccesso di polvere di zinco alla soluzione alcoolica dell'etere e quindi a poco a poco la quantità calcolata di acido acetico, diluito con un po' d'alcool, avendo cura di raffreddare con acqua.

Si filtra ed in tal modo si ha un liquido con fluorescenza azzurra che versato in acqua, lascia separare una sostanza che si dimostrò identica all'amminofenilindolo e fu caratterizzata trasformandola in diazofenilindolo.

Etere etilico del β-nitrofenilindolo. — Si prepara dal nitrofenilindolo nello stesso modo dell'etere precedente ed in maniera analoga si effettua la sua riduzione.

Però in questo caso, anzichè ottenersi amminofenilindolo, si ha N-etilamminofenilindolo, che venne trasformato nel corrispondente picrato, trattando la soluzione alcoolica della sostanza con acido picrico.

Per raffreddamento si separa il sale, che cristallizzato dall'alcool, si presenta in aghettini di color verde scuro che fondono a 173°.

Azoto per $C_{16} H_{16} N_2 . C_6 H_3 N_3 O_7$.
Trovato 14,66 Calcolato 15,05

Conformemente a quanto si è esposto precedentemente, l'etilamminofenilindolo sottoposto all'azione dell'acido nitroso non dà derivato diazoico.

Diazofenilindolo.

Alla soluzione dell'amminofenilindolo in acido acetico glaciale, viene aggiunta, raffreddando, una soluzione acquosa concentrata della quantità calcolata di nitrito sodico e si completa la reazione riscaldando a b. m.

Il liquido, colorato dapprima in verde azzurro, dopo pochi minuti diventa giallorossastro; si tratta allora con carbonato sodico in eccesso ed in tal modo si separa una sostanza cristallina, colorata in giallo, che, purificata dall'etere petrolico, si presenta in magnifici prismi intensamente colorati in giallo aranciato, dotati di un odore caratteristico, molto alterabili alla luce e che fondono a 115°.

Per la formola $C_{14} H_9 N_3$.

Trovato	C 76,32	H 4,43	N 19,30
Calcolato	C 76,71	H 4,11	N 19,18

Picrato. — Il diazofenilindolo per trattamento con acido picrico in soluzione alcoolica, fornisce un picrato, che, cristallizzato dallo stesso solvente, si presenta in aghettini gialli che fondono con decomposizione a 155°.

Per la formola $C_{20} H_{12} N_6 O_7$.

Trovato N 18,50 Calcolato 18,75

Cloridrato. — Facendo passare nella soluzione del diazoindolo in etere anidro, una corrente di acido cloridrico secco, si ottiene un magnifico cloridrato in aghi gialli che fondono a 173°.

Secco su calce fornì i seguenti numeri:

Azoto per $C_{14} H_9 N_3 HCl$.

Trovato 16,20 Calcolato 16,43

Nitrato. — Scaldato con acido nitrico concentrato (1 gr. di diazo con 20 cc. di acido) sino all'ebullizione, per aggiunta di acqua lascia separare una sostanza cristallina gialla che venne purificata lavandola con benzolo.

Secca nel vuoto si decompone a 164°-165°.

Azoto per $C_{14} H_9 N_3 . HNO_3$.

Trovato N 19,05 Calcolato 19,85

Cromato. — Al diazofenilindolo, sciolto in acido acetico glaciale, si aggiunge in ugual peso di acido cromico e si fa bollire sino a colorazione verde del liquido.

Per aggiunta di acqua si separa una sostanza fioccosa, gialla, che purificata una sola volta dall'acqua, si presenta in grandi cristalli gialli che fondono verso 255°.

Azoto per $C_{14} H_9 N_3 CrO_3$.

Trovato 12,72 Calcolato 13,16

Dal cromato per azione degli alcali si riottiene il diazofenilindolo e cromato alcalino; non rimane perciò alcun dubbio sulla sua natura.

Riduzione. — Il diazofenilindolo ridotto in soluzione eterea con amalgama di alluminio, ovvero in soluzione alcalina, fornisce ammoniaca e fenilindolo, che abbiamo caratterizzato trasformandolo in nitrosofenilindolo.

Azofenilindolo. — Per prolungata ebollizione del diazofenilindolo sciolto in acido solforico al 25 %, invece di ottenersi un β-ossifenilindolo, si separa un prodotto giallo bruno, costituito da un miscuglio di due sostanze, una solubile e l'altra insolubile in benzolo.

Dalla prima se ne ottenne così scarsa quantità da non permettere un'analisi. L'altra cristallizzata dallo xilolo si presenta in scagliette giallo-rosse che si decompongono verso 180°.

Azoto per $C_{28} H_{18} N_4$.

Trovato 13,30 Calcolato 13,65

Da questo composto per riduzione si ottiene amminofenilindolo che sottoposto alla sua volta all'azione dell'acido nitroso, rigenera il diazocomposto da da cui si è partiti.

Riduzione dell'etere etilico del β-nitro-α-metilindolo. — La soluzione alcoolica di questo etere venne bollita con stagno ed acido cloridrico sino a cambiamento di colore. Il liquido versato in acqua lascia separare una sostanza che coll'acido nitroso non dà composto diazoico.

Per caratterizzarla se ne fece il picrato, che cristallizzato dall'alcool, fonde a 180°-182°.

Azoto per $C_{17} H_{17} N_5 O_7$.

Trovato 11,27 Calcolato 17,36

Diazometilindolo.

L'amminometilindolo, preparato secondo le prescrizioni date da Wagner [1], venne sciolto in acido acetico glaciale e trattato a freddo con soluzione acquosa concentrata di nitrito sodico.

Sovrassaturando con carbonato sodico, si separa una sostanza, che, purificata dall'etere petrolico, si presenta in cristalli giallo-scuri, molto alterabili alla luce e che fondono a 94°.

Azoto per $C_9 H_7 N_3$.

Trovato 26,50 Calcolato 26,75

Picrato. — Il diazometilindolo, al pari del diazofenile, dà un picrato che si prepara aggiungendo, al diazo sciolto in poco alcool, la quantità cal-

[1] Annalen XLII, 242, 385.

colata di acido picrico e scaldando a b. m. Tosto si separano aghi gialli che ricristallizzati dall'alcool fondono a 172°.

Azoto per $C_{15} H_{10} N_6 O_7$.

Trovato 21,45 Calcolato 21,76

Jododerivato. — Alla soluzione del diazometilindolo in etere anidro si aggiunge iodio del pari sciolto in etere, sino a che non si produca più precipitato.

Dopo ripetuti lavaggi con etere si presenta una sostanza cristallina colorata in bruno che si decompone verso 80°.

Azoto per $C_9 H_7 N_3 I_2$.

Trovato 10,18 Calcolato 10,19

Per lieve riscaldamento esplode, emettendo vapori di iodio e per trattamento con iposolfito cede l'alogeno.

Cloridrato. — Si ottiene facendo passare l'acido cloridrico gassoso, secco, nella soluzione del diazometilindolo in etere anidro. Subito si separa un precipitato bruno cristallino che lavato con etere e seccato su calce si decompone verso 100°.

Azoto per $C_9 H_9 N_3 Cl_2$.

Trovato 18,61 Calcolato 18,94

Scaldato in tubo da saggio deflagra, producendo vapori violetti, rassomigliantissimi a quelli di iodio.

Chimica — *Sopra alcuni derivati azotati dell'acetil-carbinolo* [1]. Nota di F. Carlo Palazzo e A. Caldarella, presentata dal Socio A. Borzì.

In occasione di ricerche, eseguite di recente in questo laboratorio, sulla costituzione di varî composti γ-pironici, fu ritenuto opportuno un esame preliminare del comportamento dell'acetil-carbinolo e di qualche suo derivato con alcune idrazine.

Nella scissione di composti γ-pironici mediante alcali, la quale, com'è noto, fornisce il più delle volte un criterio sufficiente per apprezzare la loro costituzione, prendono origine due diverse categorie di prodotti: da un canto varî acidi organici, dall'altro acetone o derivati di esso. Ora, mentre è sempre facile identificare l'acetone e gli omologhi sui tipi $CH_3 . CO . CH_2 R^*, R^*$.

[1] Lavoro eseguito nel R. Istituto chimico di Palermo.

$CH_2 . CO . CH_2 . R^*$ (1), la ricerca offre qualche difficoltà nel caso di composti *ossi-pironici*, nella cui idrolisi si attende acetolo $CH_3 . CO . CH_2 . OH$.

Oltre ad essere, come tutti i chetoli 1 . 2, facilmente ossidabile, questa sostanza possiede in grado eminente l'attitudine, che già si riscontra nell'acetone, ad auto-condensazioni, epperò il riconoscimento diretto dell'acetolo non è possibile allorchè questo prende origine in ambiente alcalino, come appunto nel caso delle cennate idrolisi.

In tal caso è dimostrato che l'acetolo si condensa in un composto della formula $C_6H_8O_2$.

Così, mentre nella scissione dell'etere trietil-meconico

$$\begin{array}{c} H_5C_2OOC . C - O \quad - C . COOC_2H_5 \\ \quad\quad\quad \| \quad\quad\quad\quad \| \\ H . C - CO - C . OC_2H_5 \end{array}$$

con ossido di bario o con ossido di calcio, Peratoner e Leonardi ottennero l'etere etil-acetolico $CH_3 . CO . CH_2 . O . C_2H_5$ (2), eseguendo la scissione sull'acido libero essi non poterono isolare acetolo; nè acetolo si riesce a carpire nelle scissioni dell'acido comenico e dell'acido piromeconico, dai quali pure lo si attenderebbe, dati i loro rapporti genetici con l'acido meconico che stabiliscono per tutti e tre gli acidi una stessa posizione dell'ossidrile fenolico.

Nelle scissioni degli acidi liberi, invece (3), i citati autori osservarono costantemente la formazione di una sostanza oleosa, dotata di energico potere riducente, e non fu loro difficile caratterizzare quest'olio per un prodotto di trasformazione del cheto-alcool, dappoichè, operando nell'identico modo sull'acetil-derivato di questo, essi non ricavarono acetolo, bensì lo stesso olio riducente, che forniva con la fenilidrazina uno stesso osazone (4).

Tuttavia il riconoscimento dell'acetolo in questa maniera, mediante il cennato osazone, non è sempre attuabile giacchè richiede una rilevante quantità di sostanza che non sempre è a disposizione. Poichè, d'altronde, la presenza di esso fra i prodotti di scissione dei composti ossi-pironici acquista importanza come criterio per giudicare in questi ultimi della posizione dell'ossidrile, fu necessario risolvere il quesito in maniera più pratica.

Leonardi e De Franchis, lavorando in questo senso (5), trovarono che

* R = radicale *organico*.

(1) In ambiente alcalino questi omologhi subiscono per conto loro idrolisi fornendo prodotti facilmente rintracciabili, e per lo più acetone.

(2) Gazzetta, *30*, 543 (1900).

(3) Gazzetta, *30*, 547 (1900).

(4) Gazzetta, *30*, 554 (1900).

(5) Gazzetta, *33*, 316 (1903).

nella *p.* nitrofenilidrazina di Bamberger si ha un ottimo mezzo per caratterizzare, anche in tracce, gli eteri alchil-acetolici. Ora, siccome questi eteri sono del tutto stabili all'azione delle basi, la difficoltà che si prevedeva nello studio dei composti ossi-pironici, inerente alla instabilità dell'acetolo, veniva ad eliminarsi: bastava infatti esaminare in loro vece, nelle scissioni con alcali, i rispettivi eteri; — eterificare cioè, indirettamente, l'acetolo atteso nell'idrolisi nel quale la presenza dell'ossidrile facilita senza dubbio condensazioni complesse.

Questo metodo di ricerca è in realtà quello che nella pratica ha dato i migliori risultati e che finora è da ritenersi come il più indicato: la costituzione dell'etere metil-pirometconico, dell'acido ossicomenico di Reibstein ed infine dell'interessante sostanza scoperta da Brand nel malto, il maltolo, è stata di recente chiarita in questo laboratorio servendosi appunto di tale procedimento (1).

Nondimeno, prima di adottarlo definitivamente, restava da tentare una via più breve e più comoda, se, cioè, il reattivo di Bamberger non potesse adoperarsi con uguale successo senza ricorrere ad una preventiva eterificazione dell'ossidrile, la quale, per la natura lievissimamente acida di questo, riesce soltanto quando s'impiegano i diazoidrocarburi grassi. Pure rinunziando del tutto, com'era naturale, a carpire in tal modo l'acetolo libero, noi avevamo speranza di caratterizzarlo ugualmente nel suo prodotto di condensazione.

Questo prodotto che, intravisto da varî autori e variamente interpretato, solo con molta fatica fu isolato nel 1900 da Peratoner e Leonardi e descritto appunto come prodotto di condensazione (2), contiene un gruppo chetonico, giacchè fornisce derivati con la fenilidrazina e con la semicarbazide; ma per sè stesso non è facile ad isolarsi, nè i derivati idrazinici o col bromo, per la loro straordinaria alterabilità, possono prestarsi al riconoscimento dell'acetolo, — tanto vero che solo con approssimazione fu possibile risalire per mezzo loro alla formula del prodotto di condensazione.

Noi pensammo per ciò di ottenere da quest'ultimo nuovi derivati idrazinici ancora con un altro intento, quello di stabilire con rigore la sua formula grezza e chiarirne in maniera definitiva la costituzione; molto più che proprio allora Nef metteva avanti l'ardita ipotesi che il prodotto di condensazione in parola potesse rappresentare un acetil-metilene bimolecolare (3).

$$\begin{array}{l} CH\,.\,CO\,.\,CH_3 \\ \| \\ CH\,.\,CO\,.\,CH_3 \end{array}$$

(1) Cfr. Peratoner e allievi in Giornale di Scienze naturali ed economiche di Palermo, vol. XXV, 252, 259, 272 (1905).

(2) Annalen der Chemie *335*, 253 (1904).

(3) Gazzetta, *30*, 565 (1900).

mentre, allo stato attuale, la costituzione assegnatagli da Peratoner e Leonardi

$$\begin{array}{l} H_3C\,.\,C - CH_2 - O \\ \quad\;\; \| \qquad\quad\;\; | \\ \;\; H\,.\,C - CO \;\; - CH_2 \end{array}$$

deve senza dubbio sembrare di gran lunga preferibile.

Diciamo subito che la *p.* nitrofenilidrazina non si prestò in alcun modo al nostro intento. Esperienze preliminari da noi fatte sull'acetolo con *p.* nitro- e con *p.* bromo-fenilidrazina ci mostrarono un reale vantaggio nell'impiego di queste basi, avendone ricavato con buon rendimento prodotti solidi, ben cristallizzabili, ma un risultato altrettanto buono non lo si ebbe per il prodotto di condensazione dell'acetolo. Nessuna delle idrazine cennate può in questo caso adoperarsi con successo, giacchè, a somiglianza della fenilidrazina medesima, esse dànno luogo a prodotti oleosi assai facilmente alterabili.

Come materiale di partenza per la preparazione del prodotto di condensazione noi utilizzammo tanto alcuni derivati ossipironici (acidi meconico e comenico) e l'ossipirone stesso, quanto l'acetato di acetolo, preparato secondo Perkin [1], — operando in quest'ultimo caso nella maniera indicata da Peratoner e Leonardi per l'isolamento del prodotto di condensazione.

Facendo agire sulla *p.* nitrofenilidrazina, in soluzione acquoso-alcoolica, il prodotto di condensazione ricavato dall'acetil-acetolo, o i liquidi acquosi saturi di esso che provenivano indifferentemente dagli acidi pironici o dall'acetil-acetolo, il risultato era identico: si separavano dapprima dei prodotti oleosi i quali solidificavano in seguito convertendosi subito in masse rosso-brune, resinose, che in nessun modo prestavansi ad una depurazione.

Migliore risultato non si ebbe impiegando *p.* bromo-fenilidrazina, che pure viene adoperata con vantaggio in casi analoghi: anche con essa constatammo la formazione di sostanze oleose, quasi incolore, che si resinificavano subito senza che ci fosse possibile, sia per il rendimento esiguo, sia per la rapidità con la quale alteravansi, averle in uno stato di purezza anche mediocre.

Descriviamo perciò solamente gl'idrazoni ottenuti dall'acetil-acetolo e dall'acetolo.

p. Nitrofenilidrazone dell'acetil acetolo.

$$\begin{array}{l} CH_3\,.\,C\,.\,CH_2\,.\,O\,.\,C_2H_3O \\ \quad\;\; \| \\ \;\; N\,.\,NH\,.\,C_6H_4\,.\,NO_2 \end{array}$$

Aggiungendo all'acetil-acetolo una soluzione acquoso-cloridrica di *p.* nitrofenilidrazina ed un eccesso di acetato sodico, si separa tosto un precipitato

[1] Journ. of the Chem. Soc. *59*, 786 (1891).

giallo, voluminoso, che all'aria si colora sempre più in rosso. Cristallizzandolo varie volte dal benzolo, dopo completo disseccamento nel vuoto su acido solforico, si ottiene una polvere cristallina, gialla, dal p. f. 144°.

I) gr. 0,2176 di sostanza diedero gr. 0,4225 di anidride carbonica e gr. 0,1034 di acqua.

II) gr. 0,1000 di sostanza diedero cmc. 14,9 di azoto misurati a 20° ed a 760 mm.

Su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{11}H_{13}N_3O_4$
	I	II	
C	52,95	—	52,58
H	5,27	—	5,17
N	—	16,94	16,73

p. Bromofenilidrazone dell'acetil-acetolo.

Fu preparato analogamente al nitro-idrazone. Cristallizza dalla ligroina, dal benzolo, ed ancora meglio dall'alcool, e forma magnifiche scaglie bianche dal p. f. 137-138°. Stando all'aria si colora alquanto rapidamente in giallo e dopo qualche giorno si resinifica del tutto.

I) gr. 0,1896 di sostanza diedero cmc. 16,5 di azoto misurati a 25° ed a 764 mm.

II) gr. 0,5486 di sostanza diedero gr. 0,3654 di AgBr, pari a gr. 0,1554 di bromo.

	Trovato		Calcolato per $C_{11}H_{13}O_2N_2Br$
	I	II	
N	9,76	—	9,82
Br	—	28,32	28,07

p. Nitro-fenilidrazone dell'acetolo.

Fu ottenuto dall'acetolo analogamente agli idrazoni descritti; cristallizzato dallo xilolo si presenta come polvere cristallina di color giallo-chiaro, dal punto di fusione 190-191°. Trattiene tenacemente tracce di xilolo, una determinazione di azoto diede infatti numeri un po' bassi; mantenuto però per qualche tempo nel vuoto, a 100°, diviene affatto puro.

I) gr. 0,0990 di sostanza diedero cmc. 17,2 di azoto misurati a 22° ed a 760 mm.

II) gr. 0,1504 di sostanza diedero gr. 0,2855 di anidride carbonica e gr. 0,0744 di acqua.

Su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_9H_{11}O_3N_3$
	I	II	
N	19,68	—	20,09
C	—	51,77	51,67
H	—	5,49	5,26

p. Bromo-fenilidrazone dell'acetolo.

Cristallizza dalla ligroina, o, ancora meglio, da 4 p. di ligroina ed una p. di benzolo, e forma magnifiche foglioline bianche, molto solubili nei solventi organici, dal punto di fusione 128-130°. Stando all'aria si colora abbastanza presto in giallo, ma non per ciò serve meno bene al riconoscimento dell'acetolo; si può anzi considerare la *p.* bromofenilidrazina come un reattivo squisito dell'acetolo, da porsi accanto alla semicarbazide recentemente proposta da Nef (1).

I) gr. 0,1514 di sostanza diedero cmc. 15,3 di azoto misurati a 24° ed a 764 mm.

II) gr. 0,3763 di sostanza diedero gr. 0,2886 di AgBr pari a gr. 0,1228 di bromo.

Su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_9H_{11}ON_2Br$
	I	II	
N	11,39	—	11,52
Br	—	32,63	32,92

Chimica. — *Azione dell'idrossilammina sull'etere dimetil-piron-dicarbonico* (2). Nota di F. Carlo Palazzo, presentata dal Socio A. Borzì.

In una precedente Nota sulla reazione fra l'idrossilammina e l'etere dimetil-piron-dicarbonico, $C_{13}H_{16}O_6$ (3), al prodotto risultante accanto ad etere acetacetico, ed a cui compete la formula $C_7H_9O_4N$, venne assegnata la costituzione seguente:

$$\begin{array}{c} H_3C\,.\,C - O \\ \| \quad\;\; | \\ H_5C_2OOC\,.\,C - C = NOH \end{array}$$

Questa formula che meglio di qualunque altra fu ritenuta atta a chiarire il comportamento chimico della sostanza, non appare oggi, in un più maturo esame delle varie quistioni allora discusse, la più soddisfacente e non è certo del tutto incensurabile. In ispecial modo si può osservare difatti che la presenza di un gruppo ossimidico, legato ad un atomo di carbonio del nucleo, si accorda ben poco con la notevole stabilità del sale di argento,

(1) Annalen der Chemie *335*, 253, 213 (1904).

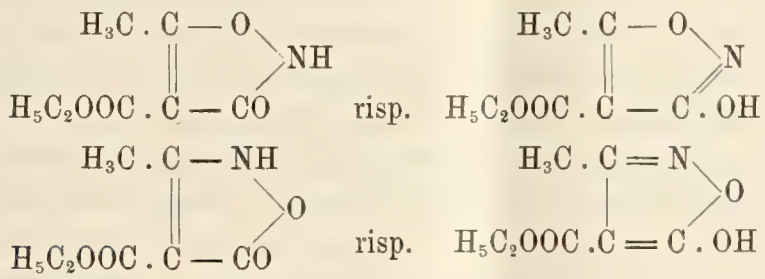
(2) Lavoro eseguito nel R. Istituto chimico di Palermo.

(3) Gazzetta, *34*, I, 458 (1904).

mentre, d'altro canto, essa stessa non si mostra imprescindibile per dare conto dell'eliminazione di idrossilammina.

Una nuova serie di ricerche è stata necessaria per esaurire la questione; epperò, nella presente Nota trovan posto quelle che per il loro risultato la riguardano meno da vicino; nella Nota seguente poi sono comunicate le altre, principalmente sintetiche, le quali fissano in maniera definitiva la costituzione del prodotto azotato $C_7H_9O_4N$ e chiariscono nello stesso tempo la reazione veramente singolare da cui esso prende origine.

Dall'analisi del sale d'argento e dal comportamento dello stesso prodotto $C_7H_9O_4N$ con soluzioni titolate di KOH, risultava dimostrata in quest'ultimo la presenza di un atomo di idrogeno acido; la determinazione di ossietile sull'etere ottenuto dal sale di argento chiarì poi la natura ossidrilica di quest'atomo di idrogeno. Ma il modo in cui l'ossidrile stesse unito al resto della molecola venne allora stabilito con un certo arbitrio, dappoichè l'eliminazione di idrossilammina, l'unico fatto su cui mi fondavo per asserire la unione dell'ossidrile all'azoto, non presuppone di necessità la presenza di un residuo ossimidico: l'eliminazione di idrossilammina potrebbe anche esserne del tutto indipendente, pur che l'azoto sia legato da una parte con carbonio e dall'altra con ossigeno. Per questo solo fatto vennero scartate allora formule come le seguenti [1]:



le quali possono invece meritare ancora un esame.

In primo luogo cercai dunque di stabilire per una via meno indiretta se l'ossidrile fosse oppur no legato all'azoto e studiai

l'*Azione dell'α-benzil-idrossilammina sull'etere dimetil-piron-dicarbonico.*

La formazione di un etere O. benzilico del prodotto azotato $C_7H_8NO_3 . OH$, in questa reazione, sarebbe stata argomento decisivo per affermare in esso la presenza del residuo ossimidico. Parallelamente iniziavo altre esperienze per ottenere dal composto azotato il rispettivo etere benzilico $C_7H_8NO_3 . OC_7H_7$.

Un tale etere non fu intanto possibile isolarlo in nessuna delle due vie ora accennate.

Innanzi tutto il sale di argento del composto azotato è affatto indifferente di fronte al cloruro di benzile; adoperando in luogo di questo il ioduro,

[1] L. c. pagg. 476, 477.

che in alcuni casi corrisponde assai meglio [1], una reazione avveniva ma in misura limitatissima. Infatti, trattando con ammoniaca il sale di argento, in apparenza inalterato, rimaneva indietro una ben piccola quantità di ioduro di argento, cosicchè, dato pure che questa non provenisse da reazioni secondarie — come poteva anche sembrare verosimile — si sarebbe rinunziato a preparare per tale via l'etere benzilico.

La preparazione di questo dal composto acido non era del resto assolutamente necessaria, giacchè, dato che esso prendesse origine nell'azione dell'α-benzil-idrossilammina sull'etere pironico, sarebbe stato facile, indipendentemente da un confronto, caratterizzarlo come tale: saponificandosi con gli alcali, esso avrebbe dovuto fornire, a somiglianza dell'etere etilico, i sali del prodotto acido i quali posseggono reazioni proprie.

Ma non fu nemmeno utile insistere sulla preparazione del benzil-derivato, dappoichè, non conducendovi neppure l'azione dell'α-benzil-idrossilammina sull'etere pironico, il confronto ideato non offriva più alcun interesse.

In quest'ultima reazione un prodotto azotato diverso si ricava con buon rendimento: esso mostra un comportamento ben differente dall'etere etilico del composto $C_7H_9O_4N$, tale, che, anche senza il sussidio dell'analisi, è facile stabilirne la natura. Nell'azione degli alcali il benzile viene eliminato, ma non si formano sali del composto $C_7H_9O_4N$, che sarebbero facilmente rintracciabili col cloruro ferrico; nell'azione, poi, dell'acido cloridrico, il quale demolisce l'etil-derivato, viene del pari eliminato il benzile, ma non l'azoto, e si ottiene un derivato ossi-piridonico, la cui natura facilmente si dimostra col passaggio, per riduzione, al composto piridonico noto.

L'azione della benzilidrossilammina differisce dunque essenzialmente da quella dell'idrossilammina, mentre corrisponde all'azione dell'ammoniaca e di altre basi contenenti — NH_2, metilammina, anilina [2], semicarbazide [3], le quali, senza provocare scissioni di sorta, forniscono con buon rendimento derivati piridonici [4].

Ad onta di tale risultato, la reazione della benzil-idrossilammina sull'etere di Conrad e Guthzeit non offre minore interesse: anzitutto permette di giungere ad un ossipiridone che costituiva l'obbiettivo della mia prima ricerca su questo argomento [5], e che non è possibile ottenere per azione dell'idrossilammina, per quanto si variino le condizioni di esperienza. Dal

(1) Annalen der Chemie *224*, 128 (1884).

(2) Berichte *19*, 24 (1886).

(3) Gazzetta, *30*, I, 524 (1900).

(4) Un risultato analogo si prevedeva da ciò nell'impiego di altre α-alchil-idrossilammine, ed è questa la ragione per cui non feci alcun tentativo per ottenere l'etilderivato noto facendo agire sull'etere pironico l'α-etil-idrossilammina, che è assai meno accessibile dell'α-benzil-idrossilammina.

(5) Questi Rendiconti XI, seduta del 15 giugno 1902.

punto di vista poi da cui la presente ricerca fu eseguita, la reazione cennata potrebbe portare ugualmente un contributo, sia pure indiretto, alla quistione che si voleva risolvere. Essa indicherebbe infatti che nella reazione dell'idrossilammina sull'etere pironico, l'ossidrile della base è in un modo qualunque impegnato: o nella scissione dell'etere che l'idrossilammina produce sempre, qualunque sia il modo di operare, o addirittura nella formazione del nucleo del prodotto azotato. Tale supposizione è in realtà esatta, giacchè, come mostrano le cennate esperienze sintetiche, il prodotto azotato $C_7H_9O_4N$ non cotiene residuo ossimidico.

Etere N - *ossi-benzil-lutidondicarbonico.*

$$\begin{array}{ccccc} & & O.C_7H_7 & & \\ H_3C.C & — & \dot{N} & — & C.CH_3 \\ \| & & & & \| \\ H_5C_2OOC.C & — & CO & — & C.COOC_2H_5 \end{array}$$

L'azione della benzil-idrossilammina sull'etere di Conrad e Guthzeit si verifica con una facilità che ricorda quella dell'ammoniaca e delle altre basi indicate contenenti — NH_2.

Gr. 3 di cloridrato della base vengono sciolti a caldo nella quantità necessaria di acqua ed aggiunti successivamente della quantità calcolata di acetato sodico e di gr. 5 (1 mol.) di etere dimetil-piron-dicarbonico finamente polverizzato. Si riscalda per alcuni minuti a 70-80° e si lascia quindi in riposo. Si depositano allora delle goccioline oleose, incolore, che dopo 12-24 ore si trovano riunite al fondo in un'unica massa cristallina bianca. Questa viene spremuta alla pompa o fra carta, seccata all'aria e cristallizzata dall'etere acetico.

Il prodotto di reazione si ottiene così in forma di piccoli aghi soffici, bianchissimi, che fondono nettamente a 138°.

La sostanza cristallizzata due volte dall'etere acetico diede all'analisi i seguenti risultati:

I) gr. 0,1715 di sostanza fornirono gr. 0,4036 di andride carbonica e gr. 0,0975 di acqua.

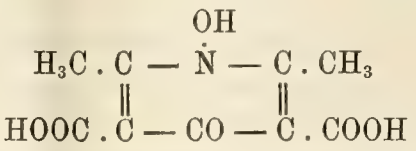
II) gr. 0,3725 di sostanza fornirono cmc. 12,4 di azoto misurati a 10° ed a 766 mm.

Su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{13}H_{16}O_5.N.OC_7H_7$
	I	II	
C	64,18	—	64,34
H	6,31	—	6,16
N	—	4,01	3,75

Per ebollizione con acidi minerali diluiti, la sostanza ora descritta elimina il benzile e gli etili e si trasforma nel corrispondente

Acido N - *ossi-lutidondicarbonico.*



Mantenendo a bollire 4 gr. di etere con 80 cmc. di acido cloridrico diluito (1 : 3), dopo due ore la saponificazione è completa. L'eliminazione del benzile è molto facile ad accertarsi giacchè in gran parte essa ha luogo sotto forma di cloruro di benzile; per la ricerca dell'alcool etilico, che infatti è pure contenuto nel liquido acido, bastò distillare una parte di questo ed eseguire sul distillato le note reazioni di Lieben e di Rimini [1].

Il rimanente liquido, filtrato dalle goccioline oleose di cloruro di benzile contenutevi in sospensione, viene ridotto a b. m. a piccolissimo volume: col raffreddamento il liquido fortemente acido separa, specialmente se viene aggiunto di un po' di acqua, una massa cristallina, soffice, formata da fini aghi quasi bianchi. Una sola cristallizzazione dell'alcool del prodotto grezzo, lavato con poca acqua, è sufficiente per avere l'acido perfettamente puro. In tale stato esso fonde con decomposizione (probabilmente con semplice sviluppo di anidride carbonica) a 245°.

La seguente determinazione di azoto mostra che esso è in realtà l'acido N. ossi-lutidondicarbonico non ancora stato descritto:

Gr. 0,2648 di sostanza fornirono cmc. 13,9 di azoto, misurati a 13° ed a 756 mm.

Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per le formule	
		$C_9H_7O_6N(C_2H_5)_2$	$C_9H_9O_6N$
N	6,17	4,94	6,16

Come acido carbossilico esso decompone i carbonati ed a somiglianza poi di altri piridoni contenenti ossidrile all'azoto (N. ossipiridoni) si colora in rosso sangue intenso con alcune gocce di cloruro ferrico [2].

Anche l'ossigeno attaccato all'azoto viene, come in tutti gli altri N. ossi-piridoni, ceduto molto facilmente. Trattando p. es. con idrato potassico l'etere benzilico sopradescritto, sospeso in acqua, l'alcool benzilico viene ossidato senz'altro in benzaldeide, come venne riconosciuto sia all'odore, sia distillando il liquido a vapor d'acqua e trattando il distillato acquoso con

(1) Annali di Farmacoterapia e Chimica, 1898, 249-51.

(2) Cfr. Peratoner, questi Rendiconti, XI, 1° semestre, 333 (1902).

fenilidrazina disciolta in alcool. Se poi la riduzione del descritto acido si effettua con acido cloridrico e stagno, il prodotto di essa viene ottenuto in stato di purezza e con un rendimento molto vicino al teorico.

In tal caso è però essenziale, nelle varie operazioni, mantenere il liquido ben caldo, soprattutto allorchè dopo un primo trattamento con H_2S esso ha perduto in gran parte la sua acidità; allora, data la debolissima solubilità dell'acido lutidondicarbonico nell'acqua fredda ed esente di acidi minerali, è facile che se ne separi la maggior parte insieme col solfuro di stagno.

Quest'ultimo, precipitato dal liquido in varie riprese, veniva perciò lavato in abbondanza con acqua bollente, senza preoccuparsi del volume del liquido che si poteva svaporare poi impunemente a bagno di sabbia.

Il prodotto ottenuto dalla riduzione del composto $C_9H_9O_6N$ fonde con decomposizione alla temperatura di 267°, punto di fusione dell'acido lutidondicarbonico noto [1], ed in tutte le sue proprietà, caratteri di solubilità, comportamento coi sali dei metalli pesanti, ecc., mostra appunto di essere tale acido. Com'è caratteristico anche di altri piridoni, si colora col cloruro ferrico soltanto in giallo-chiaro.

In luogo di farne l'analisi elementare, preferii eseguire su di esso una determinazione volumetrica di gruppo ossidrile, la quale pone assai bene in rilievo la differenza fra il prodotto di riduzione ed il prodotto di partenza. Invero, il solo fatto che tale determinazione è possibile, mostra nell'acido azotato di riduzione l'assenza di un ossidrile all'azoto. Un cosiffatto ossidrile, appena dissociato, non si lascia infatti dosare per questa via: come volli verificare con l'esperienza, la titolazione dell'acido N . ossi-lutidondicarbonico procede nettamente finchè non è raggiunta la saturazione dei carbossili; oltrepassato di poco questo limite, non è più possibile proseguirla, almeno valendosi degli ordinarî indicatori (tornasole, fenoftaleina).

A differenza di ciò la titolazione degli ossidrili nel prodotto di riduzione è tanto facile quanto negli acidi forti:

Gr. 0,2043 di sostanza richiesero per la neutralizzazione cmc. 19,6 di KOH $\frac{N}{10}$, corrispondenti a gr. 0,0333 di — OH.

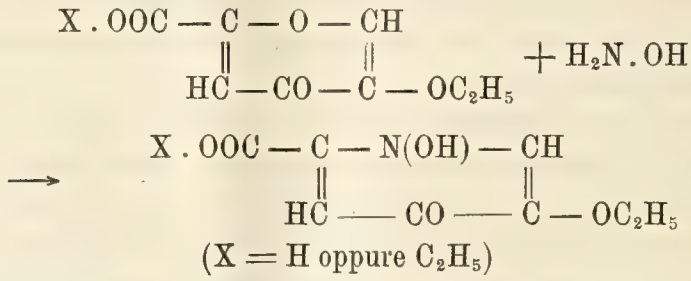
Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_7H_7O_2N(COOH)_2$
— OH	16,29	16,11

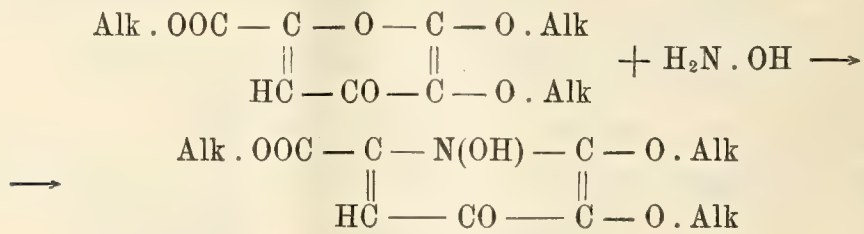
[1] Berichte *20*, 156 (1887).

Chimica. — *Azione dell' idrossilamina e dell'α-benzilidrossilamina sull'etere trimetilossicomenico* (1). Nota di E. Azzarello, presentata dal Socio A. Borzì.

Come è noto dai lavori di V. Meyer (2) e Odernheimer (3) l' idrossilamina è inattiva di fronte all'acido comenico (ossipironcarbonico), ma, come hanno dimostrato Peratorer e Tamburello (4), si comporta invece in modo del tutto diverso, cioè affatto analogamente all'ammoniaca, con l'acido etilcomenico e con l'etere dietilcomenico, composti in cui l'ossidrile di natura fenolica è eterificato mediante l'etile. I prodotti che si ottengono sono derivati ossipiridici, la cui genesi devesi intendere ammettendo la sostituzione del gruppo ossimidico :NOH all'ossigeno del ponte nel nucleo pironico.



Era da prevedersi che l'acido ossicomenico (diossipironcarbonico), studiato da Peratoner e Castellana (5), con l' idrossilamina si sarebbe comportato similmente, che cioè sarebbe stato in grado di fornire, per azione di questo reattivo, un derivato ossimidico con l'azoto nel nucleo, solo quando si fosse preventivamente eliminata, per opportuna eterificazione, l' influenza degli ossidrili dell'acido di partenza

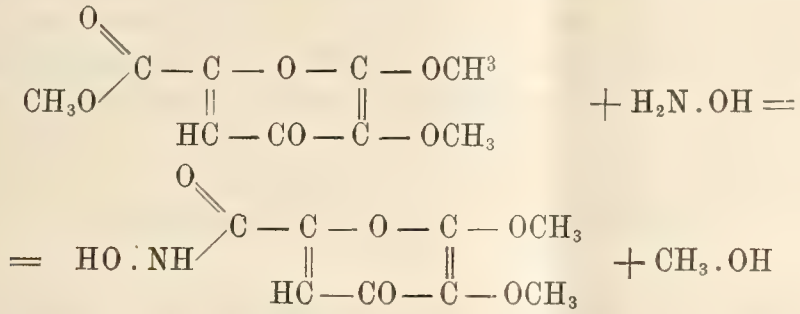


Invero l'acido non eterificato dà semplicemente, al pari dell'acido meconico (6), un sale molto stabile, l'ossicomenato d' idrossilamina, e si resinifica

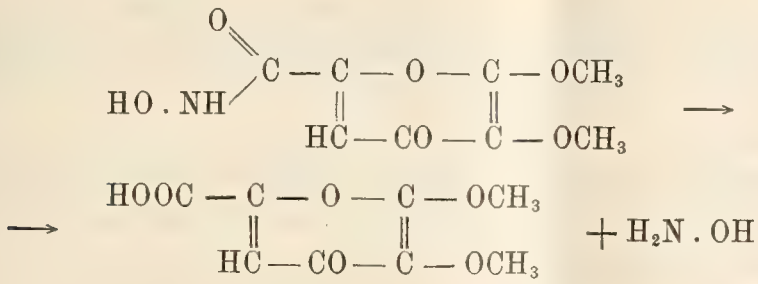
(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto chimico di Palermo.
(2) Berichte *17*-1061.
(3) Berichte *17*-2087.
(4) Rendiconti Soc. chim. di Roma; seduta 22 marzo 1903.
(5) Giornale di Scienze Nat. ed Econ. di Palermo, vol. XXV, pag. 259.
(6) Peratoner e Tamburello, Gazzetta *33*-2-233.

completamente qualora venga riscaldato con un eccesso di quest'ultima sostanza. Però il suo etere trimetilico fornisce un prodotto azotato cui spetta la composizione $C_8H_9O_6N$.

Ma contrariamente alla previsione esso non è un derivato piridonico. Infatti mentre non fornisce con cloruro ferrico la colorazione rossa caratteristica che, secondo Peratoner ([1]), deve ritenersi comune a quei composti ciclici del cui anello fa parte il gruppo :NOH, per riscaldamento con acidi diluiti si scinde facilmente in idrossilamina e nell'acido dimetossilpironcarbonico descritto da Peratoner e Castellana ([2]) e si rivela per tutti i suoi caratteri per un acido idrossammico. È da ritenersi perciò che nel presente caso l'idrossilamina, adoperata libera in soluzione alcoolica, abbia reagito nel seguente modo che è normale per la formazione degli acidi idrossammici



Ciò viene completamente avvalorato dalla determinazione dei gruppi $.OCH_3$ nel prodotto della reazione e dalla scissione che questo subisce per riscaldamento con acidi minerali diluiti



Anche l'etere dimetilpirondicarbonico non dà con idrossilamina un derivato piridonico, ma, secondo le esperienze del dott. Palazzo ([3]), subisce una scissione in cui eliminandosi etere acetacetico s'ingenera altresì un composto azotato $C_7H_9O_4N$. Da altre esperienze del dott. Palazzo ([4]) risulta però che

([1]) Rendiconti R. Acc. Lincei, vol. XI, 1° semestre, pag. 332.
([2]) Giornale di Scienze Nat. ed Econ. di Palermo, vol. XXV, pag. 266.
([3]) Gazzetta, *34*-1-458.
([4]) Questi Rendiconti.

lo stesso etere dimetilpirondicarbonico dà con grande facilità un derivato piridonico quando si faccia reagire con α-benzilidrossilamina

$$\begin{array}{ccccccccc} & & & & O & - & CH_2 & - & C_6H_5 \\ & & & & | & & & & \\ CH_3 & - & C & - & N & - & C & - & CH_3 \\ & & \| & & & & \| & & \\ H_5C_2 . OOC & - & C & - & CO & - & C & - & COO . C_2H_5 \end{array}$$

Fui perciò invogliato a ripetere l'azione di quest' idrossilamina sostituita anche sull'etere trimetilossicomenico sopra cennato, sperando che la sostituzione dell'ossigeno del ponte con il gruppo $:N . O . CH_2 . C_6H_5$ potesse avvenire con la stessa facilità riscontratasi per l'etere dimetilpirondicarbonico. Ma anche in questo caso ebbi risultati negativi — la reazione pare si verifichi nel senso desiderato solo a 150° circa, ma solo in modo parzialissimo, mentre si ha una profonda resinificazione del prodotto. Andando a temperature più elevate il prodotto si altera completamente trasformandosi in una resina bruna pastosa.

Idrossilamina e acido ossicomenico,

Mescolando a freddo soluzioni di acido ossicomenico (1 mol.) e di idrossilamina (1 mol. di cloridrato e $^1/_2$ mol. di carbonato sodico), fatte per entrambi in pochissima acqua, ben presto si separa una sostanza solida colorata debolmente in giallo. Questa è insolubile in alcool ed etere e si scioglie bene nell'acqua calda, dalla quale per raffreddamento si deposita in piccolissimi cristalli di color leggermente paglierino. Riscaldata a circa 200° si carbonizza senza fondere, contiene azoto ed ha tutte le proprietà di un sale d' idrossilamina, riduce infatti a freddo il liquido di Fehling e reagisce con le aldeidi dando ossime.

Così riscaldata per circa 30 minuti in soluzione alcoolica con piperonalio, scacciando l'alcool ed estraendo il residuo con etere, per svaporamento di questo solvente ottenni una sostanza azotata che, purificata per cristallizzazioni da benzolo, si presentava in laminette incolori fusibili a circa 110° aventi i caratteri della piperonalossima [1]: non riduce più il liquido di Fehling e riscaldata con acido solforico diluito ridà idrossilamina e piperonalio.

Avendo riscaldato in una bevutina munita di refrigerante ascendente l'ossicomenato d' idrossilamina con eccesso d' idrossilamina in soluzione acquosa, il prodotto si trasformò completamente in resina bruna, mentre si ebbe un notevole sviluppo di acido cianidrico il cui odore si percepiva intensissima-

[1] Angeli e Rimini, Gazzetta, *26*-11.

mente nell'ambiente in cui operavo e che venne caratterizzato con le reazioni caratteristiche.

Idrossilamina ed etere trimetilossicomenico.

In una bevutina munita di refrigerante ascendente riscaldavo per circa due ore la soluzione alcoolica di etere trimetilossicomenico (1 mol.) e di idrossilamina (1 mol. di cloridrato e 1 mol. di etilato sodico). Portando quindi a piccolo volume, per raffreddamento ottenevo una sostanza solida colorata in giallo chiaro che, cristallizzata un paio di volte dall'etere acetico, si presentava in aghetti bianchi fusibili con decomposizione a 178-179°, solubili in acqua, alcool metilico, alcool etilico ed acetone, poco solubili in etere acetico e quasi insolubili in cloroformio, etere e ligroina.

Il prodotto ha reazione acida, riduce a caldo il liquido di Fehling e la soluzione ammoniacale di nitrato di argento, con cloruro ferrico dà colorazione rosso-ciliegia e con acetato di rame precipitato verde-erba, solubile in eccesso di reattivo con colorazione verde intensa. Neutralizzato esattamente con un alcali dà con nitrato d'argento precipitato bianco voluminoso, alterabile e che per riscaldamento brusco si decompone con deflagrazione, con nitrato di piombo e cloruro mercurico dà precipitati bianco-giallognoli.

All'analisi:

I. Gr. 0,2268 di sostanza diedero gr. 0,3700 di CO_2 e gr. 0,0890 di H_2O.

II. Gr. 0,2711 di sostanza diedero cc. 15,9 di azoto a 20° e 752^{mm}.

III. Gr. 0,2089 di sostanza fornirono col metodo Zeisel gr. 0,4544 di AgI corrispondenti a gr. 0,0599 di $\cdot OCH_3$.

IV. Gr. 0,2500 di sostanza furono saturati da gr. 0,0985 di idrato di bario (indicatore fenolftaleina) corrispondenti a gr. 0,0195 di $\cdot OH$.

Su cento parti:

	Trovato				Calcolato per
	I	II	III	IV	$HO.NH.CO.C_5HO_2(OCH_3)_2$
C	44,49	—	—	—	44,65
H	4,35	—	—	—	4,18
N	—	6,63	—	—	6,51
OCH_3	—	—	28,71	—	28,83
OH	—	—	—	7,81	7,90

Dai dati analitici, i quali conducono alla formula $C_8H_9O_6N$, bisogna dedurre che nella reazione fra idrossilamina ed etere trimetilossicomenico si sia eliminata semplicemente una molecola di alcool metilico.

Scissione con acido solforico. Feci bollire per circa due ore gr. 0,5 di sostanza con 15 cc. di acido solforico al 20 % — raffreddato il liquido

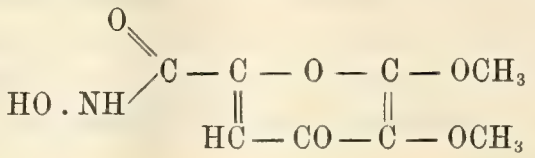
acido, si separarono dei bellissimi aghetti bianco splendenti che raccolsi su filtro e lavai con acqua. Il filtrato, fortemente alcalinizzato, riduce a freddo il liquido di Fehling e con nitroprussiato sodico dà la colorazione rosso-fucsina di Angeli [1] caratteristica per l'idrossilamina.

La sostanza solida separatasi dal liquido solforico fonde a 242°, non contiene azoto e con cloruro ferrico si colora in giallo. Essa ha tutti i caratteri dell'acido dimetossilpironcarbonico descritto da Peratoner e Castellana [2], infatti in una determinazione di ossimetile

gr. 0,2047 di sostanza diedero gr. 0,4733 di AgI corrispondenti a gr. 0,0624 di $\cdot OCH_3$

	Trovato	Calcolato per $HOOC\text{-}C_5HO_2\text{-}(OCH_3)_2$
$\cdot OCH_3$ %	30,52	31,00

Il prodotto formatosi per azione dell'idrossilamina sull'etere trimetilossicomenico è quindi senza dubbio un acido idrossammico cui spetta la costituzione



acido 2,3 dimetossilpiron 6. carbonidrossammico.

Sale di bario $(C_8H_8O_6N)_2Ba \cdot 2H_2O$. — Si ottiene neutralizzando esattamente con idrato di bario la soluzione acquosa un po' concentrata dell'acido. Ben presto si separano dal liquido dei piccolissimi aghi bianchi, riuniti in fiocchi voluminosi, che possono purificarsi per cristallizzazione dall'acqua. — Riscaldato su lamina di platino rigonfia producendo piccole esplosioni. Tenuto lungamente nel vuoto su acido solforico non perde in peso e riscaldato in istufa a 110-120° si altera.

I. Gr. 0,2250 di sostanza fornirono gr. 0,0865 di $BaSO_4$

II. Gr. 0,3402 di sostanza fornirono gr. 0,1300 di $BaSO_4$

	Trovato		Calcolato per $(C_8H_8O_6N)_2Ba \cdot 2H_2O$
	I	II	
Bario %	22,60	22,48	22,79

Benzilidrossilamina ed etere trimetilossicomenico.

Tanto a freddo che per prolungato riscaldamento a b. m. fra queste due sostanze non avviene alcuna notevole reazione, ed ho potuto riottenere quasi

(1) Gazzetta, *23*-1-102.

(2) Loco cit.

tutto l'etere trimetilico impiegato insieme a piccole quantità di un olio resinoso.

Riscaldando invece in tubo chiuso a 150° circa 1 molecola di etere trimetilico con 1 molecola di benzilidrossilamina (1 mol. di cloridrato + 1 mol. di acetato o etilato sodico) sciolti in alcool assoluto, dopo 24 ore aprendo il tubo sfuggì un gas di odore disgustoso e, per svaporamento del liquido alcoolico colorato in bruno, ottenni una massa resinosa bruna dalla quale, per estrazione con ligroina, ricavai buona parte di etere trimetilico inalterato. Dal residuo arrivai a ricavare con acqua una quantità irrisoria (ero partito da quantità non indifferenti di etere trimetilico) di una sostanza solida azotata che con probabilità è il derivato benzilico del prodotto ossipiridonico da me atteso. Infatti riscaldata su lamina di platino rigonfia emanando odore benzilico e fatta bollire con acido cloridrico diluito dà una soluzione che, neutralizzata esattamente, dà colorazione rosso-brunastra con cloruro ferrico.

Tentando di fare avvenire la reazione a temperature più elevate (180-190° per 6-8 ore) la decomposizione del prodotto di partenza è intensissima. All'apertura dei tubi si svolsero quantità di gas molto considerevoli, ed accanto ad una grande quantità di resina bruna pastosa non si riesce a ricavare che tracce di un prodotto solido che nemmeno si presta a saggi qualitativi.

Chimica. — *Sopra gli ammino e diazopirroli* (1). Nota di Francesco Angelico, presentata dal Corrispondente A. Angeli.

In una Nota precedente (2) che riguarda l'azione dell'idrossilammina sui nitrosopirroli ho fatto rilevare che, mentre dai nitrosopirroli sostituiti con radicali alifatici si passa facilmente alle triossime od a loro derivati, nel caso in cui i sostituenti sono residui aromatici la stabilità dell'anello pirrolico aumenta col crescere di tali residui tanto che, nel nitrosotrifenilpirrolo l'anello rimane intatto e l'idrossilammina agisce soltanto da riducente, trasformandolo in amminotrifenilpirrolo, che rappresenta il primo amminopirrolo libero che finora si conosca.

Il prof. Ciamician (3), molti anni or sono, riducendo il β-nitropirrilmetilchetone riuscì ad ottenere, sotto forma di cloridrato, l'amminocomposto corrispondente, ma non gli fu possibile avere la base libera, giacchè questa immediatamente si resinifica.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università di Palermo.

(2) Questi Rendiconti, V. XIV, 1° sem., pag. 699.

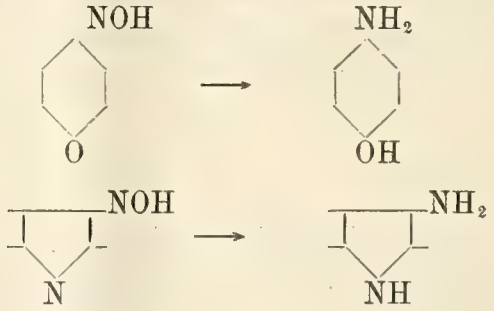
(3) Ciamician e Silber, Gazz. chim. V. XV, pag. 315.

Ora siccome l'idrossilammina reagisce in questo modo, soltanto nel caso del nitrosotrifenilpirrolo, a me interessava di trovare un metodo che permettesse di arrivare, per altra via, allo stesso amminocomposto e che possibilmente fosse di applicazione generale.

Per tal ragione, basandomi sul fatto che dal nitrosofenilindolo per azione dei riducenti si passa all'amminofenilindolo,

ho sottoposto allo stesso trattamento il nitrosotrifenilpirrolo. In tal modo ottenni con ottimo rendimento l'amminotrifenilpirrolo identico a quello ottenuto per azione dell'idrossilammina; tale metodo si può estendere al nitrosodifenilpirrolo.

Questa reazione che permette di trasformare *un pirrolo nell'amminoderivato corrispondente*, rende sempre più evidente l'analogia di comportamento esistente tra fenoli e pirroli, come meglio risulta dagli schemi:



Alla soluzione alcoolica del nitrosotrifenilpirrolo si aggiunge polvere di zinco e poscia, scaldando a b. m. vi si fa sgocciolare acido acetico diluito con alcool. In tal modo il liquido, dapprima bruno, si scolora ed assume una bella fluorescenza violetta, si filtra rapidamente e per raffreddamento si separa l'*amminotrifenilpirrolo* quasi bianco; basta cristallizzarlo un paio di volte dal benzolo per averlo puro; si presenta in aghi incolori che fondono con decomposizione a 183-184°.

gr. 0,1542 di sostanza fornirono cc. 12 di azoto alla temperatura di 18° ed alla pressione di 751 mm. (corretta).

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{22}H_{18}N_2$
N	9,02	9,03

Operando nella stessa maniera si prepara l'*amminodifenilpirrolo* che purificato anch'esso dal benzolo si ha in squamette splendenti colorate lievemente in giallognolo e che fondono a 187-188°.

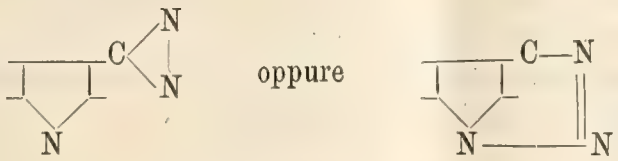
gr. 0,1404 di sostanza diedero cc. 14,9 di azoto alla temperatura di 16° ed alla pressione di 742 mm. (corretta);

» 0,1904 di sostanza fornirono gr. 0,1114 di H_2O e gr. 0,5733 di CO_2.

In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{16}H_{14}N_2$
C	81,88	—	82,00
H	6,44	—	6,00
N	—	12,20	11,96

Rispetto all'acido nitroso si comportano analogamente a quanto era stato trovato nello scorso anno dal prof. Angeli [1] per il caso degli amminoindoli; si ottengono cioè sostanze della forma:



Infatti per tale trattamento si arriva ai *diazopirroli* finora sconosciuti che al pari del diazofenilindolo mostrano un comportamento del tutto diverso dai diazocomposti finora noti; sono così stabili da rimanere inalterati anche all'azione dell'acido solforico concentrato.

L'esistenza di tali derivati diazoici porta una conferma alle vedute teoriche esposte dal prof. Angeli [2] molti anni or sono, riguardo alla proprietà che hanno certi aggruppamenti di imprimere all'amminogruppo la facoltà di fornire diazocomposti.

I diazopirroli sciolti in etere per azione dell'acido cloridrico gassoso danno i rispettivi cloridrati che sono anch'essi stabilissimi. Alla soluzione dell'amminotrifenilpirrolo in acido acetico si aggiunge la quantità teorica di nitrito sodico, sciolto in pochissima acqua, raffreddando con ghiaccio; si neutralizza con soluzione di carbonato sodico e così si separa il diazocomposto.

Il *diazotrifenilpirrolo* cristallizzato da poco benzolo o dall'alcool si ottiene in bellissimi aghi splendenti colorati in rosso bruno che fondono decomponendosi a 158-159°.

gr. 0,1906 di sostanza diedero gr. 0,0825 di H_2O e gr. 0,5728 di C_2O;

» 0,0985 di sostanza fornirono cc. 11 di azoto alla temperatura di 16° ed alla pressione di 737 mm. (corretta).

In 100 parti:

(1) Angeli e D'Angelo. Questi Rendiconti, V. XIII, 1° sem., pag. 258.

(2) Angeli, Gazzetta chimica, XXIII (6), 245.

	Trovato		Calcolato per $C_{22}H_{15}N_3$
C	81,96	—	82,24
H	4,80	—	4,64
N	—	12,82	13,08

Il cloridrato si presenta in polvere giallognola; si decompone verso 160°.

gr. 0,1566 di sostanza diedero cc. 15,5 di azoto alla temperatura di 20° ed alla pressione di 750 mm. (corretta).

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{22}H_{15}N_3 . HCl$
N	11,70	11,72

Il *diazodifenilpirrolo*, che si ottiene nella stessa maniera, purificato dal benzolo si presenta anch'esso in grossi aghi del medesimo colore, che fondono con decomposizione a 122-123°:

gr. 0,1620 di sostanza fornirono cc. 23,8 di azoto alla temperatura di 19° ed alla pressione di 747 mm. (corretta).

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{11}N_3$
N	16,85	17,08

Il diazodifenilpirrolo fornisce anche un cloridrato che si ha pure in polvere giallognola; si decompone verso 173° però la deficienza del materiale non mi permise di analizzarlo.

Chimica. — *Azione dell'ioduro di magnesiopropile sul piperonal* (1). Nota di Efisio Mameli e di Ezio Alagna, presentata dal Socio E. Paternò.

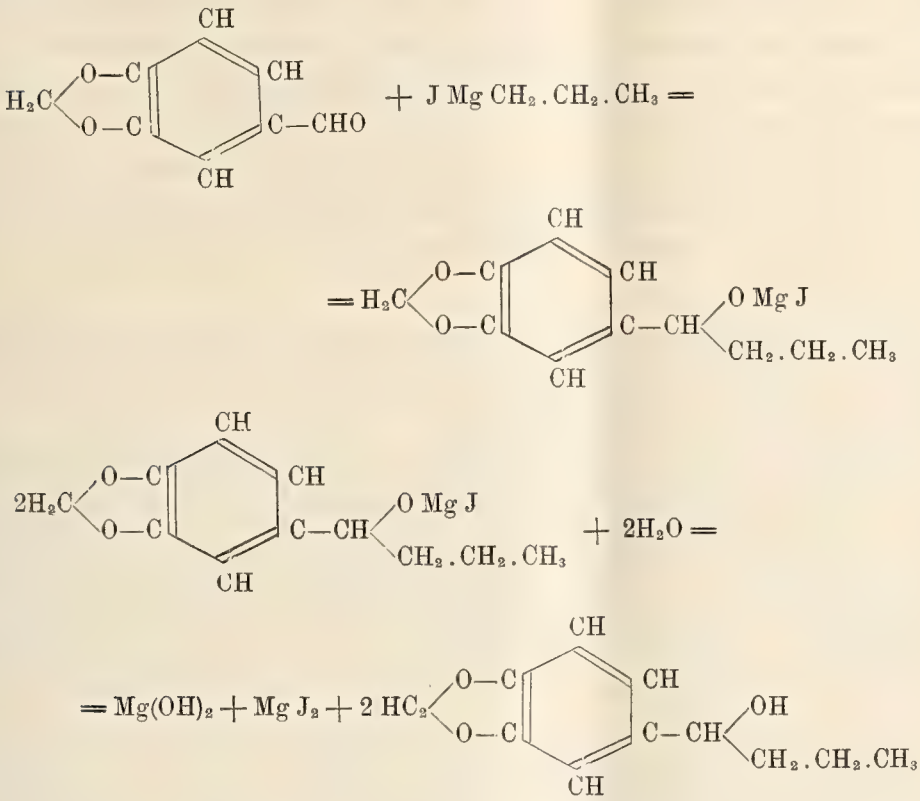
Le precedenti ricerche di uno di noi sull'azione dell'ioduro di magnesiometile e di magnesioetile sull'aldeide piperonilica (2) avevano dimostrato l'importanza di questo studio, sia per le diverse sostanze nuove ottenute, come per la interessante via aperta alla sintesi di alcuni prodotti naturali. Tali ricerche avevano inoltre permesso di dare, per la prima volta, dimostrazione diretta di talune formule di costituzione e avevano condotto anche alla esatta interpretazione del comportamento del piperonal nella reazione generale dei composti organo-magnesiaci.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Cagliari, giugno 1905.

(2) Gazz. chim. ital., 1904, *34*, I, 358; II, 170, 409, Atti Accad. Lincei, 1904, *13*, I, 717; II, 315, 611.

Abbiamo perciò creduto opportuno di estendere lo studio all'azione dell'ioduro di magnesioproprile sul piperonal, per continuare a svolgere, con metodo sistematico, questo ciclo di reazioni analoghe. Siamo così arrivati alla preparazione di diversi prodotti non ancora conosciuti, nei quali è notevole l'analogia delle proprietà e del comportamento con i termini omologhi inferiori ottenuti nelle precedenti reazioni.

Il primo prodotto che si ottiene facendo agire la soluzione eterea di piperonal su quella di ioduro di magnesiopropile e poi l'acqua, è l'alcool propilpiperonilico:



Da quest'alcool, oltre l'acetilderivato, hanno origine gli altri prodotti, che descriviamo nella presente Nota.

Così, per azione del calore, esso perde una molecola di acqua, dando l'idrocarburo non saturo corrispondente, il piperonilbutilene:

$$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CHOH . CH_2 . CH_2 . CH_3 \longrightarrow CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH : CH . CH_2 . CH_3$$

il quale, come il suo omologo inferiore, è un liquido odoroso, che ha lo stesso profumo del safrolo. Questo idrocarburo non saturo ci fornì col trinitrofenolo un picrato e col bromo un bibromoderivato. Per riduzione con alcool e sodio, diede inoltre l'idrocarburo saturo corrispondente, il piperonilbutane:

$$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH : CH . CH_2 . CH_3 \longrightarrow CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3$$

Per ossidazione dell'alcool propilpiperonilico, abbiamo ottenuto il chetone corrispondente:

$$CH_2.O_2.C_6H_3.CHOH.CH_2.CH_2.CH_3 \longrightarrow CH_2.O_2.C_6H_3.CO.CH_2.CH_2.CH_3$$

del quale preparammo facilmente l'ossima e il semicarbazone.

Parte sperimentale.

La reazione generale fu eseguita facendo cadere sopra la soluzione in etere anidro dell'ioduro di magnesiopropile, previamente preparata, la soluzione eterea del piperonal. Ogni goccia dell'aldeide che cade provoca la formazione nell'etere di un precipitato paglierino, che si scioglie finchè non sia consumato un terzo circa del piperonal, mentre con l'aggiunta di nuova aldeide la soluzione di questo precipitato diventa più lenta. Dopo circa un giorno di riposo, si trattò il contenuto del pallone, che aveva reazione alcalina, con molto ghiaccio e contemporaneamente con acido solforico diluito, sino a debole reazione acida.

Separato lo stato acquoso dall'etereo, il primo venne distillato a vapore d'acqua e il liquido venne saturato con cloruro di sodio e quindi estratto con etere; ma senza alcun risultato.

La parte eterea, ottenuta dalla reazione, venne purificata dall'eccesso di acido, trattandola con soluzione di bicarbonato sodico, indi con soluzione satura di bisolfito sodico, allo scopo di asportare l'eccesso di piperonal, che non aveva preso parte alla reazione. Quando il bisolfito non provocava più alcun precipitato, si trattava ancora la soluzione eterea con bicarbonato sodico, indi si separava, si asciugava su cloruro di calcio e si distillava per scacciare l'etere.

Nelle preparazioni, che abbiamo avuto occasione di fare, abbiamo notato che la quantità di piperonal, che si combina subito è quasi i $^2/_3$ della quantità molecolare. Usando quindi per ogni molecola di ioduro, mezza molecola o poco più di piperonal, si ottiene una soluzione eterea, esente di aldeide inalterata, col vantaggio così di poter tralasciare il trattamento con bisolfito sodico, rendendo la reazione più semplice e più breve e permettendo di aver subito un prodotto puro.

Il residuo oleoso giallo, ottenuto dopo aver scacciato a b. m. l'eccesso di etere, veniva quindi distillato a pressione ridotta. Si nota subito, nella canna del refrigerante, la condensazione di goccioline di acqua, dovute alla disidratazione dell'alcool, che si trasforma così in idrocarburo non saturo. Questa formazione di acqua, già palese nella prima distillazione, cresce nelle successive, in modo che, per quante precauzioni si prendano, non si può ottenere mai l'alcool perfettamente puro, ma sempre più o meno mescolato con idrocarburo. La decomposizione viene confermata anche dalla tempera-

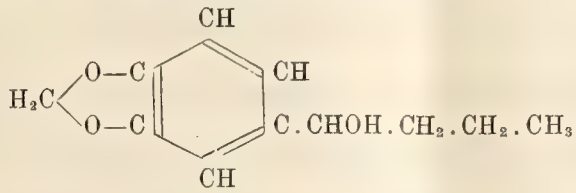
tura di ebollizione e infatti, mentre nella prima distillazione, la maggior parte del prodotto passa a 170-173°, alla pressione di 20 mm., nelle successive distillazioni questa temperatura si va abbassando sino a 164-166°, che è la temperatura di distillazione dell'idrocarburo non saturo.

In ogni distillazione rimane nel pallone un residuo denso gelatinoso, che non distilla anche elevando la temperatura ed è insolubile nei solventi. Esso contiene forse prodotti di polimerizzazione dell'idrocarburo, ma non venne studiato.

Il comportamento del bromuro di magnesiopropile, che abbiamo usato qualche volta in sostituzione dell'ioduro, ha dato gli stessi risultati di questo.

Alcool propilpiperonilico.

(3.4 metilen-3.4 diossifenil- 1 butan- 1¹ ol).



Quest'alcool è, come abbiamo detto, il prodotto diretto della reazione fra piperonal e ioduro di magnesiopropile, nelle condizioni che già abbiamo descritto. Se si tenta d'isolarlo, purificando per distillazione, sia a pressione ordinaria, che a pressione ridotta, il residuo oleoso, rimasto nella soluzione eterea, ottenuta dalla reazione generale, si ha un liquido che passa a 170-173°, a 20 mm. di Hg, ma che ha in parte subìto una parziale disidratazione.

Perciò è preferibile evitare qualunque operazione da farsi in questo residuo e prepararlo in maniera che esso contenga l'alcool privo di ogni impurità. A questo scopo, nella reazione generale, si fa reagire, come abbiamo accennato, per una molecola di ioduro di magnesiopropile, solo mezza molecola di piperonal; si decompone con ghiaccio e acido solforico diluito, si lava rapidamente con carbonato sodico, si asciuga su cloruro di calcio e si distilla lentamente l'eccesso di etere, evitando così il trattamento con bisolfito sodico.

Il residuo oleoso giallo-paglierino, ottenuto da questa distillazione, fu messo per varî giorni su paraffina, in essiccatore, nel vuoto, per scacciare le ultime traccie di etere e si ebbe così un prodotto abbastanza puro, come dimostra la seguente combustione:

Sostanza gr. 0,2554 : H_2O gr. 0,1792, CO_2 gr. 0,6370.

	Trovato %	Calcolato per $C_{11}H_{14}O_3$
C	68,02	68,00
H	7,84	7,27

L'alcool propilpiperonilico si ossida facilmente con miscela cromica per dare il chetone corrispondente. Lo descriveremo più avanti, insieme all'acetil-

derivato, ottenuto per azione dell'anidride acetica. Più difficilmente si combina con cloruro di benzoile o con acido benzoico, per cui non fu possibile separare il benzoilderivato, per quanto si sieno tentate diverse condizioni di esperimento.

Se si fa passare nella soluzione eterea dell'alcool piperonilico mantenuta immersa in miscela frigorifera, una corrente di acido cloridrico secco, questo viene facilmente assorbito. Il prodotto così ottenuto venne, dopo un certo riposo, versato in ghiaccio, per liberarlo dall'acido cloridrico; la parte eterea separata venne distillata, prima a b. m. per scacciare l'eccesso di etere, e poi a pressione ridotta, ove si ebbe un grande sviluppo di acido cloridrico e rimase nel pallone un corpo che aveva i caratteri del piperonilbutilene.

Questo poteva provenire da una decomposizione del cloridrato formatosi:

$$CH_2.O_2.C_6H_3.CHCl.CH_2.CH_2.CH_3 = CH_2.O_2.C_6H_3.CH:CH.CH_2.CH_3 + HCl$$

o dalla disidratazione dell'alcool per azione dell'acido cloridrico:

$$CH_2.O_2.C_6H_3.CHOH.CH_2.CH_2.CH_3 = H_2O + CH_2.O_2.C_6H_3.CH:CH.CH_2.CH_3$$

Non abbiamo potuto ottenere questo cloridrato nemmeno operando in condizioni più blande, facendo agire cioè la soluzione eterea di acido cloridrico sulla soluzione eterea dell' alcool propilpiperonilico e lasciandole a lungo in contatto. Distillando poi lentamente l'eccesso di etere, si ha sviluppo di HCl e rimane un residuo oleoso, che ha tutti i caratteri del piperonilbutilene, per cui pare che, anche in questo caso, il cloroderivato formatosi si sia decomposto, o che l'acido cloridrico abbia agito da disidratante sull'alcool.

Acetilderivato.

$$CH_2.O_2.C_6H_3.CH(O.CO.CH_3).CH_2.CH_2.CH_3$$

Si ottiene scaldando l'alcool propilpiperonilico con un leggero eccesso di anidride acetica, in presenza di una piccola quantità di acetato sodico fuso. Per la decomponibilità dell'alcool, non si può portare la miscela all'ebollizione; è sufficiente del resto riscaldarla a b. m. per un paio d'ore. Dopo raffreddamento, si aggiunge acqua e si ha così un olio, che viene lavato, prima con acqua, poi con idrato sodico diluito. L'olio separato viene asciugato su cloruro di calcio; distillato a 25 mm. di pressione passa a 197-198°.

Quest'olio è incoloro, limpido, con odore leggermente acetico, insolubile in acqua, solubile in alcool. Non scolora l'acqua di bromo.

La combustione ha dato le cifre volute per l'acetilderivato: infatti da gr. 0,2660 di sostanza si ebbero gr. 0,1728 di H_2O e gr. 0,6436 di CO_2.

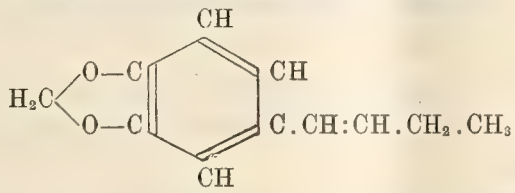
	Trovato %	Calcolato per $C_{13}H_{16}O_4$
C	65,99	66,07
H	7,26	6,13

Mescolandolo con quantità equimolecolari di potassa, in soluzione alcoolica, dà, all'atto della mescolanza, odore di etere acetico. Dopo un'ora di ebollizione a ricadere, questa soluzione viene allungata con acqua, con che precipita un olio incoloro. Nella parte acquosa, abbiamo constatato la presenza dell'acido acetico, per le sue reazioni. L'olio precipitato fu separato e, dopo esser stato asciugato, venne distillato, ma durante la distillazione si scisse in acqua e in un liquido che, come l'idrocarburo non saturo, che descriveremo in seguito - il piperonilbutilene - aveva l'odore del safrolo e decolorava l'acqua di bromo.

La scissione in acqua e piperonilbutilene ci dimostrava la presenza dell'alcool piperonilico, proveniente dalla saponificazione del suo acetilderivato.

Piperonilbutilene.

(3.4 metilen- 3.4 diossifenil- 1¹ butene).



Come abbiamo detto precedentemente, questo idrocarburo si ottiene distillando, anche a pressione ridotta, l'alcool propilpiperonilico, il quale perde una molecola d'acqua e dà l'idrocarburo non saturo, come fanno in genere gli alcool secondari.

Alla pressione di 25 mm. di Hg. distilla a 164-166°, e a pressione ordinaria a 258°-259°.

È un olio incoloro, che però, col riposo alla luce, acquista un debole colore paglierino, ma non si polimerizza neanche dopo un periodo di cinque o sei mesi. Ha odore grato e persistente, del tutto simile al profumo acuto del safrolo e dell'isosafrolo, di cui ha anche l'aspetto e il comportamento. Ha reazione neutra al tornasole, sia solo che sospeso in acqua, con la quale non si mescola. È solubile in alcool, in etere e in benzina in tutte le proporzioni; la ligroina e l'etere di petrolio non lo precipitano dalla soluzione benzenica. È distillabile al vapore d'acqua. La sua densità a 15° è = 1,0964.

I. Gr. 0,3376 di idrocarburo distillato a pr. ord. diedero gr. 0,2106 di H_2O e gr. 0,9250 di CO_2.

II. Gr. 0,1957 di idrocarburo, ottenuto per distillazione dell'alcool a pr. ridotta, diedero gr. 0,1264 di H_2O e gr. 0,5410 di CO_2.

	Trovato % I	Trovato % II	Calcolato per $C_{11}H_{12}O_2$
C	74,73	75,00	74,96
H	6,98	7,22	6,87

Abbiamo eseguito inoltre la determinazione crioscopica in benzina e abbiamo ottenuto le seguenti cifre:

C_6H_6	Sostanza	C	Δ	Peso molecolare	
				Trovato	Calcolato
gr. 7,3746	0,0556	0,754	0,246	150,19	174
	0,1358	1,841	0,565	159,06	

Il piperonilbutilene riduce rapidamente il permangato potassico, assorbe l'acido bromidrico e il bromo e si combina con l'acido picrico, dando dei derivati, che descriveremo subito, insieme all' idrocarburo saturo, ottenuto per riduzione.

Picrato del piperonilbutilene.

$$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH : CH_2 . CH_2 . CH_3 \quad . \quad C_6H_2 (NO_2)_3 . OH .$$

Se alla soluzione alcoolica incolora di piperonilbutilene si aggiunge la soluzione alcoolica gialla del trinitrofenolo, la miscela si colora istantaneamente in rosso vivo.

Per evaporazione di questa soluzione alcoolica, si ottiene il picrato dell'idrocarburo, cristallizzato in magnifici prismi, talvolta molto grandi, color rosso-ciliegia. Cristallizzati più volte dall'alcool, danno p. f. = 67°.
Gr. 0,2213 diedero 20 cmc. di N, a 22° e 758 mm.

	Trovato %	Calcolato per $C_{17}H_{15}O_9N_3$
N	10,74	10,39

Nel vuoto, questo picrato si decompone, dando un nuovo composto giallo canarino, con p. f. molto più alto di quello del picrato e di quello dell'acido picrico. Di questo prodotto di decomposizione, di cui per il momento non abbiamo avuto campo di stabilire la natura, ci riserviamo di continuare lo studio.

Piperonilbutane.

(3.4 metilene-3.4 diossifenil- 1 butane).

$$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3 .$$

Questo idrocarburo venne ottenuto per riduzione del piperonilbutilene con alcool e sodio.

L'idrocarburo non saturo venne sospeso in alcool assoluto e a questa soluzione si andò a poco a poco aggiungendo del sodio in piccoli pezzi. Dapprima la reazione avviene a freddo ed è abbastanza vivace; in seguito però si modera e infine è necessario riscaldare a ricadere, perchè gli ultimi pezzi di sodio possano sciogliersi. Dopo raffreddamento, si tratta la massa, che si è rappresa, con acqua, si estrae con etere e la soluzione eterea viene distillata

a b. m., per scacciare l'eccesso di etere. Il residuo oleoso ottenuto si sbatte rapidamente con permanganato potassico, per asportare le tracce di idrocarburo non saturo che fosse potuto rimanere inalterato; poi viene asciugato con cloruro di calcio e distillato più volte frazionatamente a pressione ordinaria.

Si ottiene un olio incoloro, p. e. 246-250°; di odore grato, simile a quello del piperonilbutilene.

Sostanza gr. 0,2852 : H_2O gr. 0,1960, CO_2 gr. 0,7766.

	Trovato %	Calcolato per $C_{11}H_{14}O_2$
C	74,26	74,11
H	6,68	7,91

È da notarsi che il punto di ebollizione di questo idrocarburo è di pochi gradi minore del punto di ebollizione dell'idrocarburo da cui deriva, analogamente a quanto avviene nei due omologhi inferiori, come si vede nel seguente specchietto:

$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH:CH_2$ piperoniletilene, p. e. 223-225°	$CH_3 . O_2 . C_6H_3 . CH_2 . CH_3$ piperoniletane, p. e. 212-213°
$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH:CH . CH_3$ isosafrolo o piperonilpropilene, p. e. 247°	$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH_2 . CH_2 . CH_3$ diidroisosafrolo, p. e. 228°
$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH:CH . CH_2 . CH_3$ piperonilbutilene, p. e. 257-259°	$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3$ piperonilbutane, p. e. 246-250°

Piperonilbibromobutane.

(3.4 metilen- 3.4 diossifenil- $1^{1,2}$ bibromobutane).

$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CHBr . CHBr . CH_2 . CH_3$.

Se si tratta il piperonilbutilene con acqua di bromo, questa viene decolorata presto e in gran quantità, mentre l'idrocarburo si va sempre più ispessendo per divenire, con l'aggiunta di nuova acqua di bromo, pastoso e poi quasi solido, assorbendo in tutto una quantità molto maggiore di quella corrispondente a due atomi di bromo, per una molecola di idrocarburo. Il prodotto così ottenuto si presta molto male alla purificazione e non lo abbiamo ancora studiato. Probabilmente si tratta di un tri- o tetrabromo derivato.

Per ottenere il bibromo derivato, è necessario invece operare con le quantità calcolate e agire in soluzione cloroformica o meglio eterea, avendo cura di raffreddare esternamente il vaso con miscela frigorifica. Dopo aver aggiunto due atomi di bromo, per una molecola di idrocarburo e aver sbattutto a lungo, si asporta il lieve eccesso eventuale di bromo, con soluzione di anidride solforosa, dopo di che si lava con acqua rapidamente e la soluzione eterea si pone su cloruro di calcio.

Questo metodo di preparazione, simile a quello usato da Wallach e Pond [1] per il composto analogo dell'omologo inferiore, ci ha condotto a un prodotto liquido, come è appunto il bibromoderivato dell'isosafrolo.

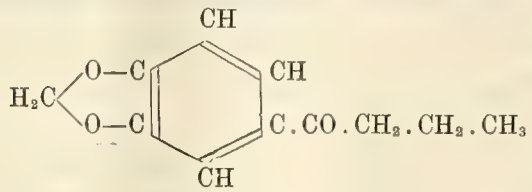
Scacciando l'eccesso di etere a b. m., si ha un olio scuro, che si decompone alla distillazione, anche a pressione ridotta e che, lasciato per molto tempo a sè, si rapprende in una pasta cristallina, solubilissima in benzina, da cui però non cristallizza.

Gr. 0,2011 di olio diedero gr. 0,2129 di AgBr.

	Trovato %	Calcolato per $C_{11}H_{12}O_2Br_2$
Br	45,05	47,59

Piperonilpropilchetone.

(3.4 metilen- 3.4 diossifenil- 1 butan- 1¹ one).



Questo chetone venne ottenuto per ossidazione dell'alcool propilpiperonilico con la miscela di Beckman.

Quando a questa miscela si aggiunge lentamente l'alcool, si ha sviluppo di calore, che viene moderato col raffreddamento. Dopo aver aggiunto tutto l'alcool, si completa la reazione riscaldando qualche minuto a 60°. Questa soluzione viene estratta con etere e la soluzione eterea, separata e asciugata, lascia, per distillazione dell'eccesso di etere, un residuo oleoso che cristallizza ben presto in una massa bianco-sporca, che è appunto costituita dal chetone impuro.

Migliore rendimento, unito al vantaggio di avere subito un prodotto più puro, si ha se la miscela in cui si è eseguita l'ossidazione viene distillata direttamente al vapore d'acqua. Distillano allora lentamente delle goccioline oleose leggermente gialle, che, con un buon raffreddamento, si rapprendono nella stessa canna del refrigerante, sotto forma cristallina.

Il piperonilpropilchetone è bianco, con lieve odore speciale, solubilissimo in etere, in benzina e in alcool, meno in ligroina e in acido acetico. Cristallizza dall'alcool e dall'etere di petrolio, p. f. = 47°.

Gr. 0,2453 di sostanza diedero gr. 0,1440 di H_2O e gr. 0,6201 di CO_2.

	Trovato %	Calcolato per $C_{11}H_{12}O_3$
C	68,94	68,72
H	5,56	6,25

[1] Ber. Deut. chem. Gesell., 1895, *28*, 2715.

Con l'idrossilamina e la semicarbazide, il piperonilpropilchetone si combina facilmente, dando i prodotti corrispondenti, che descriviamo in seguito.

Abbiamo cercato di preparare anche il fenilidrazone e, per quanto ci siamo posti in svariate condizioni, non si potè riuscire a ottenere un prodotto stabile. Infatti, sia per azione diretta del chetone sulla fenilidrazina, sia operando in soluzione acetica o alcoolica a freddo o a caldo, abbiamo ottenuto sempre un corpo resinoso, che non solidifica col raffreddamento e che si decompone profondamente alla distillazione.

Abbiamo eseguito anche qualche tentativo per avere il cloridrato di questo idrazone, trattando il prodotto ottenuto dalla fenildrazina con acido cloridrico in soluzione alcoolica. Per evaporazione si separa così una massa scura, in cui vi è qualche indizio di cristallizzazione, ma che finora non ci ha fornito alcun prodotto ben definito.

La difficoltà che presenta la formazione del fenilidrazone di questo chetone, si spiega ricordando i caratteri dei fenilidrazoni degli omologhi inferiori. Infatti quello dell'acetopiperone è facilmente decomponibile (1) e quello del propiopiperone all'aria (2) si resinifica. Col crescere della complessità molecolare di questa serie di chetoni omologhi cresce quindi la instabilità dei loro fenilidrazoni, portando così dei nuovi esempi alla serie di quei chetoni, che, mentre danno facilmente l'ossima, non si combinano, o si combinano difficilmente con la fenilidrazina (3).

Ossima del piperonilpropilchetone.

$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . C (: NOH) . CH_2 . CH_2 . CH_3 .$

Si pongono a ricadere, per un'ora, quantità equimolecolari di piperonilpropilchetone, di cloridrato di idrossilamina e di idrato potassico, in soluzione acquoso-alcoolica concentrata.

Dopo raffreddamento si tratta con acqua, che fa precipitare l'ossima, sotto forma di sostanza bianca, che viene separata. Il filtrato dà ancora una piccola quantità di questa sostanza, se in esso si fa gorgogliare una corrente di anidride carbonica.

L'ossima è pochissimo solubile in acqua, più in etere, in benzina e in alcool. Da quest'ultimo solvente venne cristallizzata varie volte e diede p. f. = 75°.

Gr. 0,3624 di sostanza fornirono cmc. 22,7 di N; t.° 20°, press. 748 mm.

	Trovato %	Calcolato per $C_{11}H_{13}O_3N$
N	7,05	6,78

(1) Ber. Deut. chem. Gesell., 1901, *34*, 1471.
(2) Gazz. chim. ital., *22*, II, 482.
(3) Gazz. chim. ital., *21*, II, 478.

Semicarbazone del piperonilpropilchetone.

$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . C (: N . NH . CO . NH_2) . CH_2 . CH_2 . CH_3 .$

Abbiamo ottenuto facilmente questo semicarbazone mescolando quantità equimolecolari del piperonilpropilchetone, cloridrato di semicarbazide e acetato di potassio in soluzione acquoso-alcoolica.

Dopo un tempo variabile da poche ore a una giornata, nel seno di questa soluzione si separa una sostanza bianca cristallina, che è il semicarbazone quasi puro.

Separato e cristallizzato da una miscela di acqua e alcool in parti eguali, si ottiene in belle cristallizzazioni di piccoli aghi riuniti a ciuffi p. f. = 193-194°.

Gr. 0,1864 diedero 28 cm^3. di N, a 23° e 760° mm. di pressione.

	Trovato %	Calcolato per $C_{12}H_{15}N_3O_3$
N	16,93	16,90.

Fisiologia. — *Azione dell'anidride carbonica nel malessere prodotto dalla rarefazione dell'aria. Esperienze sopra di un orang-utan* (1). Nota del dott. A. Aggazzotti, presentata dal Socio A. Mosso.

Per studiare l'azione dell'anidride carbonica sui sintomi di malessere prodotti nell'orang-utan colla rarefazione dell'aria atmosferica, mi sono servito dello stesso metodo che ho adoperato per studiare l'azione dell'ossigeno e che ho descritto nella Nota precedente. Nel preparare le miscele d'aria da sperimentare, non aggiungevo solo dell'anidride carbonica all'aria atmosferica pura, ma anche una certa quantità di ossigeno, precedentemente calcolata, in modo che il percento di questo gas nell'aria artificiale fosse possibilmente normale. Nelle prime esperienze l'aria artificiale conteneva poca anidride carbonica, perchè volevo determinare quale era la percentuale necessaria per agire sui sintomi di malessere, nelle altre esperienze aumentai gradatamente il contenuto di CO_2 per vedere l'influenza che aveva la concentrazione di questo gas sugli stessi sintomi di malessere.

Le esperienze sono segnate con numeri progressivi dal 6 al 10 essendo esse una continuazione di quelle descritte nella Nota precedente.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia della R. Università di Torino.

6ª ESPERIENZA.

La miscela nel gasometro contiene $O_2 = 21{,}01\ \%$ $CO_2 = 5{,}76\ \%$.

Ore	Pressione	
16,5′.	744mm	Metto l'orang-utan sotto alla campana ed incomincio la rarefazione.
» 12′.	584	Sta benissimo, fa i giuochi col termometro, respiro 20 al minuto primo, molto superficiale.
» 13.	564	Si interessa di ciò che facciamo, respiro 22 al m′.
» 16′.	524	L'aspetto sembra meno allegro, respiro 26 al m′ sempre molto superficiale.
» 20′.	444	Ha una fisonomia più triste, respiro 28 al m′.
» 21′.	424	Ci guarda con occhi malinconici, respiro 30 al m′.
» 23′.	384	Il respiro diventa più profondo, si può contare bene perchè trasmette movimenti a tutto il corpo; frequenza 36 al m′.
» 26′.	344	Diventa ancor più triste, l'occhio è meno vivo e quasi immobile; respiro 36 al m′. Si mette a sedere curvando il tronco in avanti e appoggiando il capo alla campana.
» 27′.	324	Il respiro è molto profondo, l'orang-utan è assopito.
» 28′.	314	L'aspetto è divenuto molto sofferente, il respiro è irregolare, ora più frequente ora meno, l'espirazione avviene in più tempi; socchiude gli occhi.
» 29′.	»	Dorme, il respiro è molto dispnoico, 28 al m′.
» 31′.	»	È sempre nelle stesse gravi condizioni; respiro 28 al m′.
» 32′.	»	Faccio passare la miscela del gasometro.
» 33′.	»	Continua a dormire; respiro ancor più profondo: 36.
» 34′.	»	Apre momentaneamente gli occhi, è molto sofferente.
» 35′.	»	Sempre nelle stesse condizioni, respiro 32 al m′.
» 38′.	»	Non migliora, respiro 36 al m′.
» 39′.	Ritorno alla pressione normale.	

In questa esperienza l'orang-utan ha presentato sintomi di malessere quando la pressione era scesa a 314mm di mercurio e la tensione parziale dell'ossigeno diminuita da 155,49 a 63,53mm di Hg. Respirando la miscela col 5,76 % di CO_2 i sintomi di malessere non sono migliorati; questa percentuale di anidride carbonica si è mostrata inefficace sul sonno e sui fenomeni di depressione muscolare; solo il respiro è divenuto più regolare, ma molto più frequente e profondo.

Per brevità, non riferirò dettagliatamente l'esperienza 7ª, in cui pure una percentuale del 5,69 % di CO_2 e 20,89 % di ossigeno si è mostrata inefficace, sebbene abbia avuto gli stessi effetti sulla respirazione. Rarefacendo l'aria atmosferica, la frequenza del respiro era divenuta sempre maggiore, da 20 atti al minuto salì alla pressione di 344mm a 36 atti al minuto, poi aumentando ancora la rarefazione il respiro divenne tanto irregolare che non si potè più contare, vi erano dei momenti di maggiore e minore frequenza, degli atti respiratorî molto profondi ed altri molto superficiali, talora si avevano delle pause di parecchi secondi e l'espirazione spesso si compiva in più tempi come nella respirazione intercisa. Non potei osservare però

una respirazione regolarmente periodica. Quando l'orang-utan respirò la miscela col 5,69 % di CO_2 il respiro divenne subito più regolare, più frequente e profondo, i sintomi di malessere cionondimeno persistettero e nemmeno migliorarono.

8ª ESPERIENZA.

La miscela del gasometro contiene 20,85 % di ossigeno e 8,31 % di anidr. carbonica.

Ore	Pressione	
9,14′.	744mm	Incomincio la rarefazione, l'orang-utan è sotto alla campana e mangia dei fichi e delle castagne.
28′.	404	Mangia sempre con appetito e sta bene, non si può contare il respiro perchè nel mangiare si muove sempre.
29′.	384	Tralascia improvvisamente di mangiare, sputa fuori quello che tiene in bocca e assume un aspetto triste.
30′.	364	Diventa anche più triste, appoggia il capo alla campana; ora si può contare bene il respiro che è di 26 atti al minuto.
31′.	344	È sonnolento, il respiro diventa più profondo, frequenza 30.
32′.	324	È sofferente, fa fatica a respirare e non si interessa più di nulla; chiude gli occhi, ha sonno, ma non può dormire.
33′.	»	Si sveglia improvvisamente e piange.
34′.	»	Si addormenta, respiro dispnoico e irregolare, frequenza 26 al m′.
35′.	»	Faccio passare l'aria del gasometro.
36′.	»	Si sveglia, il respiro è divenuto più profondo ma regolare, l'aspetto è molto meno sofferente.
38′.	»	Sta bene, il respiro è molto frequente (40 al m′), ha una paresi al piede destro che non può muovere, con la mano cerca muoverlo.
40′.	»	Ha un aspetto normale, ora può muovere anche il piede, frequenza del respiro 44 al m′.
41′.	»	Aumento la rarefazione.
43′.	294	Sta sempre bene, l'occhio è vivo, respiro 40 al m′.
44′.	274	Assume un aspetto triste, s'appoggia alla campana, respiro 38 al m′.
45′.	264	Chiude gli occhi e s'addormenta, la respirazione è molto dispnoica e irregolare (30 al m′).

Quando si sono manifestati i sintomi di malessere alla pressione di 324mm la tensione parziale dell'ossigeno era di 67,716mm di Hg, quella dell'anidride carbonica zero, contenendone l'aria atmosferica pura soltanto 0,20 %. Respirando l'aria della miscela ed innalzandosi la tensione dell'anidride carbonica a 26,92mm di Hg mentre quella dell'ossigeno rimase pressapoco invariata a 67,55mm di Hg, i sintomi di malessere scomparvero e l'orang-utan potè sopportare bene una rarefazione maggiore; solo alla pressione di 264mm ricomparvero i sintomi di malessere. La tensione parziale dell'ossigeno non è più che di 55mm, quella dell'anidride carbonica è 21,93mm di Hg.

9ª ESPERIENZA.

La miscela contiene: CO_2 12,2 % O_2 20,1 %.

Ore	Pressione	
14,52′.	740mm	Metto l'orang-utan sotto alla campana pneumatica e incomincio la rarefazione. Temperatura 15°.
58′.	620	L'orang-utan sbadiglia, l'aspetto è ancora normale; respiro 20 al m′.
15,00′.	560	Sta sempre bene, solo sbadiglia ripetutamente.
1′.	500	Nessun fenomeno di malessere; raccoglie il grasso che è sui bordi della campana.
2′.	440	Incominciano i primi effetti dell'aria rarefatta, l'animale appoggia il capo contro alla campana, la fisonomia si fa meno espressiva; respiro 26.
3′.	360	È divenuto indifferente a ciò che succede intorno a lui, rimane immobile curvo in avanti, ha lo sguardo triste e malinconico.
4′.	320	È molto depresso, solleva un braccio ma questo gli ricade como paretico, non ha più la forza di tener retto il capo che lascia cadere in avanti, le palpebre incominciano a socchiudersi, è sonnolento, respiro 28.
5′.	300	È assai sofferente, mastica, allunga le labbra, fa dei movimenti colla bocca, sembra abbia la nausea, s'addormenta.
7′.	»	Dorme. Percuotendo contro alla campana si sveglia, ma subito si riaddormenta. Il respiro è profondo (24-25 al m′).
4′.	»	Dorme ancora. Metto in comunicazione la campana pneumatica col gasometro.
10′.	»	Dorme ancora, la respirazione è più frequente (36 atti al m′).
12′.	»	Si sveglia, cambia posizione, l'aspetto è molto meno sofferente, raccoglie il grasso aderente al bordo della campana e lo mangia.
20′.	»	È sempre sveglio, l'aspetto è normale, solo il respiro è molto frequente (30 al m′).
21′.	»	Aumento la rarefazione.
22′.	280	L'orang-utan è sveglio e sta bene; il respiro è meno profondo (25 al m′).
23′.	260	Incomincia di nuovo ad avere un aspetto triste.
24′.	250	È sonnolento, socchiude gli occhi, respiro 28 al m′.
25′.	240	Dorme.

In questa esperienza l'orang-utan si è addormentato ed è diventato sofferente alla pressione di 300mm con una tensione parziale dell'ossigeno di 62,7mm di Hg, il suo stato però migliora dopo tre minnti che la ventilazione della campana avviene coll'aria del miscuglio contenente il 12,2 % di CO_2 e il 20,1 % di O_2. È occorso maggior tempo in questa esperienza prima di vedere gli effetti dell'anidride carbonica, perchè avendo usato una campana più grande, maggiore era l'aria da ricambiare e soltanto dopo tre minuti il CO_2 si trovava nell'aria inspirata dall'orang-utan in una percentuale tale da agire sul sonno. L'azione dell'anidride carbonica si rende primieramente evidente sul centro respiratorio, il respiro infatti aumenta in frequenza da 25 a 36 atti al m′ e solo più tardi vediamo l'orang-utan svegliarsi e assumere un aspetto normale. In tutte le esperienze fatte coll'anidride carbo-

nica ho riscontrato sempre questo fatto, ma quanto più forte è la tensione parziale dell'anidride carbonica, tanto minore è il tempo che intercede fra la reazione del centro respiratorio e la scomparsa del sonno e degli altri sintomi di depressione.

Quando dopo dieci minuti tutta l'aria della campana è stata sostituita con quella del miscuglio, l'orang-utan è ritornato normale, solo il ritmo respiratorio è sempre più frequente; la rarefazione può essere aumentata oltre 300^{mm} e soltanto quando il barometro segna 240^{mm} l'orang-utan ritorna sonnolento e finisce per addormentarsi. La tensione parziale dell'ossigeno non è che di $48,24^{mm}$ di Hg, ma la tensione parziale dell'anidride carbonica è ancora alta, è $29,28^{mm}$ di Hg, corrispondente alla pressione di 760^{mm} ad una percentuale di 3,85 %.

10ª ESPERIENZA.

9,15′.	736^{mm}	Metto l'orang-utan sotto alla campana ed incomincio la rarefazione. Respiro 20 al m′.
58′.	426	Non si risente ancora della rarefazione; respiro 24 al m′.
10,05′.	356	Incomincia ad avere un aspetto un po' malinconico; respiro 28 al m′.
06′.	336	Si manifesta la prostrazione muscolare, s'appoggia alla campana col capo; è sonnolento.
07′.	316	Si addormenta, il respiro è profondo e irregolare.
08′.	»	L'aspetto è sofferente, il respiro dispnoico (20 al m′).
12′.	»	Dorme sempre, percuotendo contro alla campana, si sveglia, apre gli occhi poi ricomincia subito a dormire.
14′.	»	Dorme, respiro sempre dispnoico (24 al m′).
15′.	»	Faccio passare l'aria della miscela; dopo 20 m″ il respiro incomincia ad aumentare in profondità divenendo contemporaneamente più frequente e regolare; dopo 30 m″ apre gli occhi e si sveglia.
16′.	»	Alza il capo, ha un aspetto meno sofferente; respiro 30.
18′.	»	È sveglio, si interessa di ciò che facciamo, ha un aspetto normale, respiro 32.
21′.	»	Sta bene, solo il respiro è sempre frequente (36 al m′).
22′.	»	Faccio aumentare la rarefazione.
24′.	276	Ha sempre l'aspetto normale, respiro 36.
26′.	236	Tiene il capo sollevato, ha l'occhio vivo, respiro 34.
27′.	226	Sta ancora bene, respiro 36 al m′.
28′.	216	Si appoggia alla campana, respiro 40 al m′.
29′.	206	Diventa sonnolento, poi s'addormenta.
30′.	»	È sofferente, respiro irregolare.

L'orang-utan si è addormentato alla pressione di 316^{mm} con una tensione parziale dell'ossigeno di $66,04^{mm}$ di Hg, respirando la miscela con 21,1 % di O_2 e 15,64 % di CO_2; si è addormentato invece alla pressione di 206^{mm} con una tensione parziale dell'ossigeno di $43,46^{mm}$ di Hg e dell'anidride carbonica di $32,21^{mm}$ di Hg. Il respiro alla pressione di 316^{mm} è divenuto più frequente del normale, la frequenza aumenta ancora quando

l'orang-utan respira la miscela e continua a crescere, diminuendo la pressione, sebbene diminuisca anche la tensione parziale dell'anidride carbonica e dell'ossigeno.

TAVOLA II^a.

Num. dell'esp.	Composizione dell'aria inspirata		Tensione parziale		Pressione in mm. di Hg	Altezza in m. corrispondente	Stato dell'animale
	per % O_2	per % CO_2	dell'O_2	del CO_2			
6	20,9	0,2	155,49		744		
	»	»	63,53		304	7,307	sta male
	21,01	5,76	63,87	17,51	»	»	sta male
7	20,9	0,2	154,86		741		
	»	»	68,08		321	6,873	sta male
	20,89	5,69	67,05	18,26	»	»	sta male
8	20,9	0,2	155,29		744		
	»	»	67,71		324	6,799	sta male
	20,85	8,31	67,55	26,92	»	»	sta bene
	»	»	55,04	21,93	264	8,432	sta male
9	20,9	0,2	154,66		740		
	»	»	62,7		300	7,413	sta male
	20,10	12,20	60,3	36,60	»	»	sta bene
	»	»	48,26	29,28	240	9,192	sta male
10	20,9	0,2	153,82		736		
	»	»	66,04		316	6,998	sta male
	21,10	15,64	66,67	49,42	»	»	sta bene
	»	»	43,46	32,21	206	10,411	sta male

Dalle esperienze descritte in questa Nota e riassunte nella tav. II, risulta che quando l'anidride carbonica nell'aria inspirata arriva ad una certa percentuale può, come l'ossigeno, agire sui sintomi di malessere e permettere all'animale di sopportare rarefazioni maggiori. Le percentuali del 5,69 % e del 5,76 % e a maggior ragione quelle ancor più basse, si sono mostrate inefficaci, invece un miglioramento del malessere si ottenne coll'8,31 %. Questo miglioramento è divenuto ancor più evidente aumentando la percentuale del CO_2 nell'aria inspirata. Coll'8,31 % di CO_2 l'orang-utan arrivò alla pressione di 264^{mm} di Hg, senza presentare alcun sintomo di malessere; col 12,2 % questi si manifestarono alla pressione di 240^{mm} e col 15,64 % alla pressione di 206^{mm}. Poichè la percentuale dell'ossigeno era pressapoco la stessa in tutte queste miscele più o meno ricche di anidride carbonica,

mentre che la pressione colla quale si manifestavano i sintomi di malessere era tanto più bassa, quanto maggiore era il contenuto di anidride carbonica, ne risulta che la tensione parziale dell'ossigeno nell'aria inspirata, nel momento in cui ricompariva il malessere, era tanto più piccola quanto più grande era quella dell'anidride carbonica. Coll'8,31 % di CO_2 vediamo che l'orang-utan incomincia a stare male quando la tensione parziale dell'O_2 è 55,04^{mm} di Hg, col 12,2 % di CO_2 la tensione parziale dell'ossigeno scende a 48,24^{mm} di Hg ed in fine col 15,64 % di CO_2 diminuisce a 43,46^{mm} di Hg. Questa è un'altra prova che i sintomi di malessere che si manifestano coll'aria atmosferica non dipendono solo dalla deficiente tensione parziale dell'ossigeno, perchè aggiungendo all'aria inspirata dell'anidride carbonica, la tensione parziale dell'ossigeno può senza nocumento diminuire ancora di molto. Le rarefazioni che può sopportare l'orang-utan respirando un'aria ricca di CO_2 rimangono però inferiori di quelle che sopporta l'animale, con l'aria sovraossigenata, col 68,08 % di O_2 la pressione minima fu di 126^{mm} mentre col 15 % di CO_2 fu solo di 206^{mm}.

Ho sperimentato anche con dosi maggiori del 15 % di anidride carbonica, ma la troppo forte reazione respiratoria che si produceva nell'orang-utan ne mascherava l'azione benefica.

Abbiamo veduto nelle esperienze coll'aria più o meno ricca di ossigeno, descritte nella Nota precedente, che la tensione parziale dell'ossigeno nel momento nel quale ricompaiono i sintomi di malessere non è costante, ma tanto più alta quanto maggiore è il percento in ossigeno nell'aria inspirata; altrettanto osserviamo nelle esperienze coll'anidride carbonica: in queste la tensione parziale del CO_2 quando l'orang-utan torna a stare male è tanto più alta quanto più ricca era l'aria inspirata di CO_2. Coll'8,31 % di CO_2 i sintomi di malessere si manifestano quando la tensione parziale del CO_2 nell'aria inspirata è di 21,93^{mm} di Hg; col 12,2 % di CO_2 quando la tensione parziale è ancora di 32,21^{mm} di Hg. Sembra adunque che quanto maggiore è la rarefazione, tanto più forte deve essere la tensione parziale dell'anidride carbonica per agire sull'organismo in modo utile.

Quasi tutti i fisiologi sono concordi nell'ammettere che per effetto della diminuita pressione aumenti la quantità di anidride carbonica eliminata dai polmoni nell'unità di tempo. Questo fatto fu dimostrato tanto sull'uomo che sugli animali, sia nelle rarefazioni sperimentali colla campana pneumatica, sia nelle ascensioni aereostatiche e in quelle sulle alte montagne. Pare che a questo aumento nella eliminazione di CO_2 non corrisponda un uguale aumento nella produzione, per cui l'organismo si impoverirebbe d'anidride carbonica e si avrebbe quello stato chiamato dal Mosso col nome di Acapnia. Come prova di ciò, recentemente il Galeotti avrebbe dimostrato che sulla vetta del Monte Rosa v'è un aumento dell'alcalinità del sangue. In base a questi fatti Mosso crede che i sintomi di malessere e in generale tutti gli

accidenti prodotti dalle depressioni barometriche non molto forti dipendano da questo impoverimento dell'organismo in anidride carbonica piuttosto che dalla mancanza d'ossigeno.

In queste esperienze abbiamo veduto che l'anidride carbonica nell'aria inspirata ha evidentemente un'azione benefica, facendo scomparire i sintomi del malessere e permettendo all'animale di raggiungere rarefazioni maggiori che coll'aria pura; ma indipendentemente anche dalla sua qualità nell'aria inspirata, essa non può, come del resto era prevedibile, impedire che questi sintomi si manifestino quando la pressione scende oltre un certo limite.

Vedremo nella Nota successiva che importanza bisogna attribuire all'anidride carbonica e quanta all'ossigeno per ispiegare il malessere prodotto dalla rarefazione dell'aria; ora possiamo formulare queste conclusioni:

1) *l'anidride carbonica esercita un'azione benefica sul malessere prodotto dalla rarefazione dell'aria atmosferica;*

2) *quanto maggiore è la quantità di anidride carbonica, tanto piu grande è la resistenza dell'orang-utan alla rarefazione dell'aria;*

3) *l'anidride carbonica nell'aria inspirata non è sufficiente per impedire il manifestarsi del malessere oltre una certa rarefazione;*

4) *l'anidride carbonica non ha alcuna azione sul malessere quando la sua tensione parziale è solo di* 18^{mm} *di Hg.*

Fisiologia. — *Sulla morfologia della ghiandola tiroide normale nell'uomo.* Studio e ricerche del prof. L. Tenchini e di P. Cavatorti [1]. Nota preliminare presentata dal Socio B. Grassi.

Le scarse e discordi nozioni di anatomia normale che si hanno sulla ghiandola tiroide ci indussero a fare delle ricerche sull'argomento, le quali ne consentissero di riempire le lacune ed appianare i dispareri.

Ecco qui riassunto i risultati principali a cui fino ad ora pervenimmo, mentre ad altre indagini, su più vasta scala, stiamo attendendo.

1° Le variazioni morfologiche della ghiandola tiroide hanno molto probabilmente valore etnico, a seconda del predominio maggiore o minore del gozzo in determinate regioni.

2° Non il solo volume od il peso risentono di questo fattore, ma ne risentono pure alcune parti costitutive dell'organo, come per es., il lobo piramidale ecc.

3° Alla nascita la ghiandola presenta condizioni morfologiche pressochè costanti dovunque.

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Anatomia Normale della R. Università di Parma, luglio 1905.

4° Nello sviluppo attraverso le età essa segue una parabola di incremento, di stato e di decremento, la quale nei diversi paesi si mantiene costante quanto alla forma della grafica, variando invece quanto ai valori che essa rappresenta.

5° Dal complesso dei fatti raccolti è facile pensare ad una funzione più o meno energica dell'organo nelle diverse regioni dove più o meno domina il gozzo.

Chimica biologica. — *I telluriti e seleniti come rivelatori d'inquinamenti batterici.* Nota riassuntiva di B. Gosio, presentata dal Socio A. Mosso.

Dopo le mie Note già presentate a questa R. Accademia nelle tornate del 24 aprile [1] e 15 maggio 1904 [2] proseguii ed estesi le ricerche e le esperienze sulla parte pratica dell'argomento.

I risultati ottenuti mi permettono di poter formulare queste conclusioni:

I telluriti e seleniti alcalini possono funzionare come buoni indici della vita batterica, venendo scomposti dai microrganismi e trasformati in prodotti di riduzione colorati, di cui le cellule vive si pigmentano. I telluriti determinano un precipitato nero ed i seleniti un precipitato rosso.

La maggior garanzia d'attendibilità è offerta dai telluriti, sia perchè sono più stabili, sia perchè più percettibile ed esente da equivoci ne è la reazione colorata. Sovratutto risponde bene il tellurito potassico.

Affinchè questa sostanza chimica (l'Indicatore) sia in grado di esercitare con sicurezza la sua funzione rivelatrice d'un inquinamento, è necessario, che i germi causa di quest'ultimo, possano svilupparsi bene, o, se già sviluppati, siano capaci di attivo ricambio materiale. Se si tratta di sole forme sporali, a cui manchino le condizioni di sviluppo, o in generale se trattasi di una vita latente, il tellurito, senza speciali artificî, si mostra inattivo o per lo meno incerto.

La sensibilità della reazione biotellurica o bioselenica è in ragione diretta della quantità del reattivo chimico e di quella dei microrganismi, che vi possono vivere a contatto. In quest'ultima condizione è implicita la circostanza, che la dose del composto non superi i limiti di tolleranza dei batteri.

Detta sensibilità è ad ogni modo molto cospicua per parte del composto chimico, da potersi ottenere reazioni evidentissime con dosi certamente ben sopportate dai germi.

(1) B. Gosio, *Sulla decomposizione di sali di tellurio per opera dei microrganismi.*
(2) Id., *Sulla decomposizione di sali di selenio per opera dei microrganismi.*

Favoriscono le reazioni in parola tutti gli elementi propizi allo sviluppo ed all'attività biologica dei germi; le ostacolano tutte le cause contrarie. Così gli antisettici contraddicono la funzione dei detti indicatori.

I terreni di coltura sono variamente propizi al fenomeno reattivo: nel brodo nutritivo e nel latte si ha la massima opportunità di constatarlo: in taluni terreni ricchi di speciali albumine, come il siero, la funzione dell'indice stenta alquanto a palesarsi. In ogni modo sempre è da attendersi un risultato, che può corrispondere alle pratiche esigenze.

L'aggiunta di zuccheri assimilabili dai batteri sensibilizza notevolmente la reazione biotellurica, sia col creare un terreno più favorevole di sviluppo ai germi, sia col dar luogo a speciali prodotti fermentativi, che loro agevolano il compito di ridurre i sali di tellurio. Le dosi consigliabili di zucchero (saccarosio) oscillerebbero da gr. 0,5 ad 1 gr. per 100.

I batteri attaccano il tellurito potassico con diversa energia: da un massimo offerto ad es. dallo staffilococco piogene aureo si va ad un minimo offerto ad es. dal B. del tetano. In generale però, salvo rare eccezioni, i varî microrganismi rispondono alla legge, per cui il tellurito, scomponendosi in loro contatto con fenomeni praticamente ben apprezzabili, ne rivela all'occhio i processi vitali.

Il massimo effetto della reazione biotellurica, come accusatrice di vita batterica, si ha per gli inquinamenti volgari, quando cioè i comuni germi del pulviscolo atmosferico prendono sviluppo in simbiosi. Il tellurito potassico è pertanto in special modo adatto a rivelare simili inquinamenti volgari.

Corpi batterici morti possono in condizioni ordinarie rimanere a contatto del tellurito potassico senza decomporlo in modo apprezzabile. Se il contatto si fa durare per molti giorni, alcuni germi (ad es. il b. del tifo) possono tingersi leggermente in grigio cenere. Altri invece (es. b. pestoso, b. colerigeno) apparirebbero ciò malgrado inerti [1].

Senza escludere la probabilità di altre svariate applicazioni, il tellurito potassico risulta singolarmente adatto ad invigilare sulla sterilità di liquidi destinati ad iniezioni ipodermiche, quando questi liquidi sono favorevoli alla vita dei microbi. I casi più importanti sono due: quello dei sieri terapeutici e quello dei così detti vaccini morti. Nel caso dei sieri, la tellurizzazione è in grado d'avvertirci, se vi fu un inquinamento; nel caso dei vaccini morti (Ferran), oltre che un inquinamento permette di riconoscere, se i batteri, che servirono alla preparazione del vaccino, sono realmente tutti uccisi.

Il segno praticamente apprezzabile, in base al quale il medico può fare le suddette ricognizioni, consiste nella comparsa di nubecole nerastre in seno

[1] Reazioni, che avvenissero dopo mesi di contatto non hanno importanza pratica, nè contro indicano l'uso dell'indicatore. Anzi potrebbero forse riuscire vantaggiose per appalesare la poca freschezza di taluni preparati commerciali.

ai liquidi, su cui si invigila. Liquidi, in cui non v'ha traccia d'annerimento sarebbero adunque da ritenersi sterili anche se fossero torbidi.

La funzione rivelatrice dell'indice richiede per solito un tempo variabile da 2 a 7 giorni. Essa è favorita da tutte le condizioni propizie alla vita ed allo sviluppo dei microrganismi in genere.

Mercè l'impiego del tellurito, come indice microbiologico, il controllo di sterilità può esercitarsi sulle singole dosi poste in commercio: invece colle pratiche attualmente seguite non è, a rigore, possibile rispondere che del solo campione su cui cade l'esame.

I summentovati materiali d'iniezione non subiscono per la presenza dell'indicatore alcuna apprezzabile modifica nelle loro proprietà essenziali.

Il tellurito potassico potrebbe riuscire dannoso, quando venisse somministrato a dosi considerevoli. Ma per il suo ufficio d'indice biologico occorrono quantità così piccole, da poter in genere contare sulla sua pratica innocuità. Rassicurano al riguardo i seguenti dati di fatto:

a) che il sale reagisce con molta evidenza ad una diluizione dell'1:100000, 1:200000 ed anche oltre;

b) che negli animali d'esperimento (scimie, cani, conigli adulti, cavie adulte) l'innesto di 5-10 cmc. della soluzione 1:25000 produce fenomeni locali dileguantisi in pochi giorni;

c) che i preparati d'uso ipodermico s'impiegano d'ordinario in volumi relativamente ristretti ([1]). In tutti i modi per quanto concerne l'estesa applicazione all'uomo, l'esperienza deve insegnare quale sia la diluizione più acconcia dell'indicatore nei vari materiali d'innesto.

Il tellurito potassico nei comuni substrati, a cui si aggiunga come indicatore, mantiene per mesi inalterate le sue proprietà chimiche; quindi si può contare a lungo sulla sua potenzialità rivelatrice d'eventuali inquinamenti, che tardassero ad estrinsecarsi.

Equivoci sulla funzione dell'indicatore (reazioni asettiche) potrebbero derivare da condizioni chimiche o fisiche, per le quali il tellurito abbia a scomporsi e dar luogo a fenomeni paragonabili nel risultato a quelli, che si verificano per l'intervento dei batteri (presenza di sostanze chimiche molto avide di ossigeno, riscaldamento ad elevate temperature, vuoto pneumatico ecc.). Siccome però queste condizioni in pratica sono ben lungi dal verificarsi, o possono evitarsi, il tellurito potassico, di fronte agli scopi pratici, a cui deve per solito rispondere, non può temere di siffatti equivoci; esso mantiene pertanto il suo valore di indice microbiologico.

Il contributo, che mi pare emerga da queste conclusioni, è — sinteticamente inteso — relativo ad un più esatto mezzo di ricognizione dei mi-

([1]) In alcuni casi tutto si riduce ad 1-2 cmc., come ad es. nel vaccino antipestoso e nei sieri di valore molto elevato.

crorganismi vivi e degli inquinamenti, di cui essi possono essere causa. Nello stesso modo, che nei comuni preparati batteriologici si consiglia una colorazione, che permetta una più sicura diagnosi e differenziazione di elementi facili a confondersi con estranee parvenze, così dalle mie ricerche risulta un metodo (trattamento con tellurito potassico), che col colorire i germi solo quando sono vivi, avverte in pratica dei pericoli, che eventualmente da essi potrebbero derivare.

A questa Nota riassuntiva terrà dietro una dettagliata pubblicazione sull'argomento.

Patologia. — *Contributo sperimentale alla conoscenza della eredità nella infezione pneumococcica latente* (1). Nota del dott. L. Panichi, presentata dal Socio G. Tizzoni.

Stabilito per le mie ricerche (2) che durante l'infezione latente sperimentale lo pneumococco viene trasmesso dal padre al figlio; e confermato da me, come già precedenti osservatori avevano potuto constatare (durante l'infezione acuta, però) che uguale trasmissione batterica si verifica dalla madre al figlio; ne veniva qual conseguenza necessaria la ricerca della trasmissione ereditaria dell'immunità dai genitori vaccinati alla prole. A questo riguardo, *a priori*, si poteva pensare che i fatti osservabili fossero da riportarsi più ad un effetto della presenza del germe nel figlio, anzichè ad un prodotto ereditario trasportato come tale dalla nascita; vale a dire che l'immunità invece di essere ereditaria, congenita, passiva, fosse acquisita e reattiva per una reazione del figlio di fronte al germe sopportato: o per lo meno che si verificassero tutte e due le forme di immunità, magari con la prevalenza dell'una o dell'altra.

Le osservazioni che ho potuto fare in proposito, per quanto non ancora complete, mi paiono meritevoli di essere ricordate già fino da ora, rilevando alcuni fatti che reputo degni di considerazione.

Per l'influenza tra genitori e prole dovevano essere considerate le seguenti combinazioni:

1° figlio nato da madre immune e padre normale;
2° figlio nato da madre normale e padre immune;
3° figlio nato da madre e padre immuni.

L'immunità poi nella prole doveva essere esaminata tanto per il potere di resistenza dimostrabile nel figlio per un'infezione procuratagli, quasi per ripetere una iniezione di prova, quanto per le proprietà antipneumoniche del

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Patologia generale di Bologna.
(2) Panichi, V. questi Rendiconti pag. 107.

siero di sangue dello stesso figlio. Per questi ultimi saggi la ricerca doveva essere fatta sia sull'animale, cui venisse iniettato il siero ricavato dal figlio, sia in vitro.

Riferisco secondo l'ordine su esposto le osservazioni che posseggo.

A tre conigli nati il 10 dicembre 1904 da madre vaccinata e da padre normale, alla età di 4-5 mesi, dopo un regolare sviluppo (tranne che nei primi mesi l'accrescimento del peso corporeo si mantenne un po' al di sotto della norma; rappresentatami da quella osservabile in altri conigli ben nutriti, sebbene tutti egualmente trattati per cibo e condizione d'ambiente) si inietta sotto cute cc. 0,1 di virus Fiankel in brodo speciale, che uccide il controllo in 60^h.

I tre figli in questione muoiono fra le 20^h e le 36^h con le note anatomopatologiche caratteristiche (emorragie nell'intestino, polmoni); solo uno dimostrò peritonite fibrinosa che può considerarsi come processo morboso attenuato, perchè rappresenta un certo grado di resistenza alla diffusione che il virus trovò nell'organismo; come avviene appunto per l'uomo, meno sensibile in paragone col coniglio al virus pneumococcico: fu appunto questo figlio che sopravvisse più degli altri (36^h).

Per la nessuna resistenza riferibile ad immunità congenita ereditata o ad azione dello pneumococco che i figli ospitavano dopo la nascita, non si tentano le prove in vitro e sull'animale col siero di sangue di questa prole. Ma per quanto il risultato sia negativo in tale esperienza, non può avere il suo giusto valore se non si considera la limitatissima immunità conferita alla madre, la quale prima della gravidanza che ci interessa aveva avuto solo virus pneumonico nella vaccinazione fondamentale e quasi 9 mesi prima dell'accoppiamento; per di più durante tale lungo periodo di tempo aveva già partorito altra volta e si sa quale perdita nell'immunità possa subire l'individuo per il fatto della gestazione e dell'allattamento.

Il siero infatti della stessa madre (separatosi da un saggio di sangue preso il 28 novembre 1904) iniettato in circolo ad un coniglio contemporaneamente ad una dose di virus che uccide il controllo in 12^h e nella proporzione dell'1 $^0/_{00}$ ne ritarda solo la morte fino alla 30^a ora.

Considerati questi fattori, se si giustifica la mancante immunità nella prole, si aggiunge ancora interesse alla circostanza che in siffatte condizioni abbia potuto effettuarsi il passaggio dello pneumococco dalla madre al figlio.

A riprova della importanza che ha il grado dell'immunità conferita ai genitori per gli effetti sulla prole, ci servono le osservazioni seguenti.

Un figlio nato da madre normale e padre immune e precisamente un figlio (grigio) di cui ho riferito nella seconda osservazione [1], sviluppato bene, al termine quasi del 5° mese di età (26 marzo 1905) riceve in circolo una

[1] V. Nota precedente.

dose di virus pneumonico che uccide il controllo in 43^h: ne ammala con febbre, diarrea, con diminuzione di peso e ne muore in 69^h. Alla necroscopia macroscopicamente si trova, oltre il tumore di milza, emorragia nel connettivo retroperitoneale in vicinanza dei reni e dell'utero; coccidiosi antica del fegato e l'utero carico di giovani feti. Per queste due ultime condizioni, che devono aver senza dubbio contribuito a diminuire la resistenza della coniglia; per le limitate lesioni anatomopatologiche (almeno per quanto concede un giudizio su reperto macroscopico); per il ritardo nella morte verificatosi su quella del controllo sorgeva legittimo il sospetto che attenuando il virus si sarebbe potuta rendere più manifesta l'immunità, già apprezzabile in minimo grado nell'esperimento riferito, magari con grave malattia del soggetto in prova. In questa supposizione non si tralasciava, per altro, di considerare che il calcolo per quanto giustificabile poteva essere annullato dalle conseguenze di una ineguale trasmissione dell'eredità dai genitori alla prole.

Ecco quanto osservai in un altro figlio della medesima covata.

Ai 10 aprile 1905 si inietta sotto cute cc. 0,1 di virus Fränkel in brodo speciale che dà la morte del controllo in 60^h. Il figlio giovane di 5 mesi circa, dal mantello bianco, *risente elevazione di temperatura* già dopo 12^h, che raggiunge successivamente al quarto giorno 41° e torna normale al settimo dì: *comincia a presentare* infiltrazione locale al terzo giorno con accrescimento del processo essudativo fino alla formazione di una massa cotennosa su tutto il treno posteriore (l'iniezione fu fatta sul dorso); *diminuisce progressivamente* nel peso fino a perderne quasi un quinto. Dopo questa grave malattia, durata per più di venti giorni, l'animale riacquista in peso e vivacità, tornando nello stato di salute.

Il terzo figlio, grigio, della stessa covata, sopravvive all'infezione per tre giorni e mezzo: mentre il controllo muore in 66^h.

Non viene provata la resistenza del quarto figlio, nero, perchè rimane incinta per opera di un fratello e partorisce due piccoli.

Lo stesso coniglio padre che ha trasmesso una certa resistenza ai figli, di cui si è fatto ora ricordo, accoppiato di nuovo con altra coniglia normale, (osserv. III v. Nota I) quando erano trascorsi 5 mesi dall'ultima iniezione vaccinante (mentre all'epoca del primo accoppiamento [osserv. II v. Nota I] n'era trascorso poco più di uno) genera dei figli i quali anche in tempo non lontano dalla nascita (á 4 mesi di età) non resistono alla iniezione di prova e muoiono in 20^h-36^h per virus deposto nel sottocutaneo quando il controllo muore in 66^h. Aggiungo subito che il padre mentre, prima di aver generato i figli i quali dimostrarono una certa resistenza ereditaria, forniva un siero capace di salvare kg. 1 di coniglio alla dose di cc. 0,5 $^0/_{00}$ contro virus rapidamente mortale; invece, dopo la procreazione dei figli i quali dimostrarono maggiore ricettività per il virus pneumococcico, dava un siero che pure alla

dose di cc. 1 $^0/_{00}$ ritardava solo di 3 giorni la morte del coniglio su controllo morto in 14^h.

Con questi fatti ultimi riferiti viene provato il rapporto diretto fra immunitá posseduta dal genitore e quella trasmessa ai figli; e viene pure luminosamente dimostrato che anche un soggetto il quale ha raggiunto un elevato grado di immunizzazione la perde coll'andare del tempo se viene abbandonato a se stesso, senza sopportare ulteriori iniezioni di virus.

I dati riferiti dimostrano che se non viene conferita dal padre al figlio attraverso la madre normale una vera immunità quale si richiede per le prove di laboratorio, si trasmette almeno un certo grado di resistenza, che può avere altissimo significato pratico quando si consideri che in condizioni naturali la malattia è prodotta da quantità piccole di virus, incomparabilmente più piccole e meno attive di quelle che noi usiamo nei nostri esperimenti.

Non mi intrattengo per ora su osservazioni raccolte intorno alla resistenza di figli nati da genitori entrambi immuni, perchè non sono decisive, disponendo di conigli a debole vaccinazione; e per la stessa ragione tralascio quelle che riguardano l'immunità passiva, diretta, per trasfusione conferibile ad altro animale con siero di figli procreati da genitori aventi lo pneumococco in circolo.

***

Le attività biologiche che può acquistare il siero di sangue di un animale per vaccinazione accidentale o artificiale, oltre al potere antitossico, si riferiscono alla capacità *di agglutinare* i germi stessi che servirono per il trattamento del soggetto fornitore del siero, alla capacità *di produrre precipitati* nel liquido di coltura residuante dopo la filtrazione della coltura stessa attraverso candela.

Nel presente studio, prima di ricercare questi poteri nel siero di sangue della prole volli accertarmi se il siero dei singoli genitori dimostrasse e in quale grado proprietà agglutinanti e precipitanti: la ricerca, pure nei valori minimi, ne fu negativa.

Ciò non ostante poteva sospettarsi ancora che nel figlio fosse rinvenibile il fenomeno non più per effetto ereditario, ma per attività propria in seguito alla presenza dello pneumococco nel suo organismo. Ma per quanto mi sia servito di materiale avuto dai figli più o meno giovani, per quanto abbia limitato la scala delle diluizioni, restringendo i rapporti di questa fino a 1:1, non ho notato mai la comparsa dell'agglutinazione sia che si esaminasse il fenomeno su coltura nascente sia su coltura già sviluppata. Egualmente negativa, a parità di ogni condizione nella esperienza, fu la ricerca delle precipitine. Mancò ogni risultato per queste prove in vitro tanto coi figli di madre o di padre immuni, quanto con quelli procreati da genitori entrambi immuni. Ora, sebbene limitato, un potere antitossico fu

messo in evidenza tanto per il siero della prole quanto per quello dei singoli genitori: quindi risulta un disaccordo tra la capacità di agglutinare i germi, di precipitare le sostanze del filtrato colturale e di neutralizzare in vivo la coltura.

Ma pel disaccordo che può esistere fra questi diversi poteri spero di riferire presto in un lavoro compiuto in collaborazione col prof. Tizzoni: intanto è già noto per le ricerche di Staübli [1] che nella vaccinazione delle cavie con il germe del tifo si verifica eguale disaccordo fra grado di contenuto in agglutinine e quantità di batteri iniettati.

Per i fatti da me or ora riferiti si deve ritenere, infine, che se il microbio trasmesso dai genitori al figlio non determina per la sua presenza in questo la produzione di proprietà agglutinanti e precipitanti, non sarà nemmeno capace di fare acquistare al siero della prole qualsiasi attività antitossica, di cui per altro la prole ha dimostrato di poter disporre; e che quindi il potere antitossico posseduto dal figlio è ereditato dai genitori.

***

Esposto quanto ho fino ad oggi osservato, le mie esperienze mi autorizzano ad affermare nel modo più assoluto che per l'eredità riguardante lo pneumococco latente nel coniglio:

1° la trasmissione del germe avviene dalla madre al figlio non solo, ma pure dal padre alla prole;

2° il padre trasmette al figlio un certo grado di resistenza;

3° tale grado di resistenza sta in rapporto diretto col grado di immunità posseduto dal genitore;

4° il figlio non possiede potere agglutinante, precipitante nel suo sangue, pur avendo il germe nel circolo sanguigno o quanto meno nel suo organismo.

***

Nello stato attuale delle mie ricerche non entro nella discussione che sorgerebbe per il raffronto dei miei risultati con quelli ottenuti da altri, abbiano essi considerato l'eredità materna o paterna [2], e con le teorie dominanti sull'eredità in genere di Weisman e di Darwin. Vi tornerò sopra quando

(1) Staübli C., *Ueber die Bildung der Typhusagglutinine und deren Uebergang von der Mutter auf die Descendenten,* Centralbl. f. Bakt. Bd. 36, 1904.

(2) Tizzoni e Centanni (*La trasmissione ereditaria da padre a figlio dell'immunità contro la rabbia,* Riforma medica, n. 9, 1893) fin dal 1893 riscontrarono « che il padre mediante lo sperma può trasmettere ai figli l'immunità acquisita contro la rabbia »: altrettanto constatarono Gley e Charrin (*Influences héréditaires expérimentales,* Ref. Baumgarten's Jahreb. 1893, pag. 286) contro il bac. piocianeo.

saranno a mia disposizione altre ricerche a cui mi obbligano *la circostanza* favorevole di poter spingere gli animali ad un'immunità elevata contro lo pneumococco e *l'importanza* dell'argomento.

Questo, per quanto trattato dallo Ziegler (1) fin dal 1886, per quanto dall' Ehrlich (2) e da altri abbia avuto illustrazione con fatti di grande importanza, pure rimane campo sempre aperto a interessanti indagini anche per argomenti già in parte investigati, come lo provano le ricerche recenti del Lustig (3) sull'abrina già presa in esame dallo stesso Ehrlich: per lo pneumococco è poi campo inesplorato.

*
* *

Compiuta l'esposizione dei fatti da me raccolti fino ad ora sull'eredità pneumococcica nei conigli non posso trascurare di riferire alcune notizie sulla biologia del germe ripreso dal sangue dei figli.

Il microbio fu ricercato aspirando dalla vena marginale dell'orecchio, previo lavaggio della parte con benzina ed alcool, piccola quantità di sangue; quantità talora rappresentata solo da qualche goccia appena, sia perchè lo sviluppo dei germi, come si notò altrove (4) quasi si avvantaggia delle piccole anzichè delle grandi quantità di sangue, sia perchè talora la manovra riesciva diffcile in rapporto alla esigua ampiezza del lume vasale nei giovani conigli (a 15 giorni di età).

La ricerca così precoce del germe era determinata da due circostanze; secondo l'una delle quali appariva evidente la facilità maggiore di aver positiva la coltura quanto più giovane era l'età del figlio, secondo l'altra mi proponeva di ovviare all'obbiezione sollevabile da quelli i quali avrebbero volentieri ammesso che lo pneumococco si ritrovasse nel figlio non perchè trasportato dalla nascita e acquistato durante la gestazione, ma perchè incorporato magari prestissimo dopo la nascita a causa di una predisposizione ereditaria per esserne attaccati o a causa del latte ingerito, che nelle coniglie immuni (come ho potuto anche io verificare) trasporta lo pneumococco. Sempre per ovviare a queste obbiezioni dirò che ho spinto l'indagine più in là

(1) Ziegler E. *Können erworbene pathologische Eigenschaften vererbt werden und wie enstehen erbliche Krankeiten und Missbildungen.* Beiträge z. path Anat. und Physiol. Bd I, 1886.

(2) Ehrlich P., *Ueber Immunität durch Vererbung und Säugung,* Zeitsch. f. Hyg. und Infect. Bd. XII, n. 2, 1892.

(3) Lustig A., *L'immunità acquisita contro i veleni può essere trasmessa dai genitori alla prole?* Rend. della R. Accad. dei Lincei, 1° sem. 1904, vol. XIII, fasc. 2°.

(4) Tizzoni e Panichi, *Sulla distruzione dello pneumococco del Fränkel nel sangue degli animali immunizzati e ipervaccinati.* Memorie della R. Accad. delle Scienze dell'Istituto di Bologna, t. I, 1904.

ancora dei primi giorni di vita della prole, riportandomi alla vita intrauterina: in una coniglia immune, rimasta fecondata da un maschio pur esso immune, negli ultimi tempi della gestazione venne praticata l'isterectomia addominale totale e i feti (che non respiravano ancora), tolti dall'utero aperto, furono lavati con abbondante acqua per allontanare le minime tracce del sangue materno. Così accuratamente detersa la superficie esterna, con ogni cautela di asepsi si asportò il cuore del feto e si mise in coltura in brodo al termostato: ebbene anche in questo caso si ebbe lo sviluppo dello pneumococco, già dopo 24 ore di permanenza nella stufa.

Egualmente positiva riuscì la coltura del germe ripreso dai feti estratti dall'utero di una coniglia normale fecondata da maschio immune.

La vegetazione del germe ripreso dai figli non fu sempre egualmente rapida, ma talora ritardò di 2-3-7 e più giorni: in genere il lento moltiplicarsi del microbio a me parve stesse in rapporto diretto colla età più avanzata del figlio e colla quantità maggiore del sangue messo in coltura; contrariamente a quanto si dice dal Roger (1).

L'aspetto del germe sviluppato fu diverso nei singoli casi, senza che me ne sia stato possibile sorprenderne le cause, e in accordo con quanto fu riferito sullo pneumococco circolare latente e a lungo nel sangue degli animali immunizzati (2): ora rigonfio, e quasi cocciforme, ora colle apparenze di gonococco; spesso a gruppi, più raramente a catene corte e lunghe. Pur variando così l'apparenza in qualche presa lo sviluppo del microbio corrispose a quello normale, con le tipiche forme a fiamma di candela; le quali per altro non mancarono mai anche nei casi in cui predominavano le varietà morfologiche sopra ricordate.

Queste d'altra parte vanno mano mano riducendosi in numero col progressivo rinforzo del germe fatto sviluppare sempre su nuovi terreni nutritivi o meglio fatto circolare in diversi animali (conigli). Nei primi di questi coll'aumento delle forme microbiche caratteristiche segue la comparsa di lunghe catene, occupanti magari più campi di microscopio e aggrovigliate; nei successivi passaggi sulle lunghe catene predominano le corte e infine prevalgono le coppie dalla forma speciale, fra cui gli elementi ancora rotondeggianti rappresentano l'eccezione.

Per rivirulentare il germe mi sono servito del topo (mus musculus albinus) e del coniglio: feci ricorso a quello per risparmio di materiale infettante più che per affrettare il conseguimento dello scopo nella considerazione che il topo, essendo più sensibile allo pneumococco, meglio corrispondesse per ridare virulenza al microbio. In questa pratica ho trovato giuste le osser-

(1) Roger G. H, *Les maladies infectieuses*, II, pag. 1218.

(2) Tizzoni e Panichi, l. c.

vazioni del Foà [1] il quale fin dal 1893 notò che lo pneumococco non si rivirulenta attraverso il topo più presto che nel coniglio, ed è ugualmente giusto che più attiva riesce l'iniezione nel cavo addominale o pleurico piuttostochè nel sottocutaneo. Mi sono servito del coniglio per riprodurre il quadro anatomopatologico dell'infezione pneumcoccica dall'essudato (giacchè io ho adoprato sempre la varietà edematogena) in **loco** alle emorragie degli organi interni.

A proposito poi del topo devo ricordare che iniettando la coltura indicabile come matrice (sangue ripreso dal figlio, e messo in brodo di composizione ordinaria) si ha la morte dell'animale con setticemia, ma con germi ancora in maggior numero tondeggianti e rigonfi.

Il potere patogeno di questa matrice è molto limitato: ne occorrono cc. 1-2 per produrre la morte del topolino in 6 giorni, circa.

Dall'animale appena morto asportava, colle maggiori cautele d'asepsi, il cuore e lo metteva in cc. 5-6 di brodo; quando poi la vegetazione del microbio era avvenuta mi serviva della stessa coltura per ripetere l'infezione in un altro soggetto: bastavano 2-3 passaggi in topo per avere la morte di questo in 12^h. Passando dal topo al coniglio si deve ripercorrere la stessa strada, vale a dire anche la coltura avuta dall'ultimo topo morto rapidamente non è capace di uccidere il coniglio di kg. 1 circa se non dopo qualche giorno (3-5-7 quando ne venga usata la quantità di c. c. 3-5-1 in brodo): si fa più presto se si adopera la coltura in sangue defibrinato di coniglio anzichè in brodo ordinario.

Le proprietà biologiche del germe appena ripreso dalla prole sono diverse da quelle che lo stesso germe dimostra quando ha riacquistato l'originaria virulenza; e per meglio riferirle le riporto nella tabella comparativa seguente, in modo sommario:

Germe virulentato.	Germe attenuato ripreso dalla prole.
Agar.	
Nasce con difficoltà e solo dopo 3 giorni con scarse colonie come goccioline piccolissime di rugiada, trasparenti, meglio distinguibili a luce diretta che alla riflessa: rotonde a margini netti, rifrangenti la luce, granulose.	Nasce dopo 24^h con colonie abbondanti, per lo più rotonde, talora confluenti in modo da formare patina lattescente, grigiastra a luce diretta, lattiginosa a luce riflessa.

[1] Foà P., *Sulla infezione da dipolococco lanceolato.* Archivio delle scienze mediche, vol. XVIII, 1893, pag. 384.

Gelatina.

Non nasce nemmeno dopo un mese.	Nasce con ritardo di 15-20 giorni con colonie più abbondanti in superficie e meno in profondità in modo da formare come un imbuto; rotondeggianti, granulose.

Latte.

Coagula dopo 48^h.	Non coagula nemmeno dopo 23 giorni dall'innesto.

In breve, il germe della prole, dopo rivirulentato, si comporta come il campione che serve da anni per preparare le colture più attive nelle ricerche di laboratorio.

Chimica. — *Di alcuni sali doppî che i derivati jodilici* (¹) *formano col cloruro e col bromuro di mercurio* (²). Nota di L. Mascarelli, presentata dal Socio G. Ciamician.

Molti sali doppî tra sostanze organiche ed i sali alogenati del mercurio furono descritti da varî autori, anzi recentemente alcuni hanno anche cercato di dare una spiegazione del fenomeno.

Qui riporto i primi risultati di alcune ricerche da me fatte nel gruppo dei derivati jodilici.

I sali su cui intendo riferire sono sali doppî del tipo

$$C_6 H_5 JO_2 + HgCl_2 .$$

Questi sali si ottengono per diverse vie e cioè: *a*) sciogliendo a caldo in acqua il rispettivo jodilderivato e poi aggiungendovi il cloruro od il bro-

(¹) Dovendo parlare in questa Nota di alcuni derivati jodurati aromatici, osservo come la nomenclatura da me adottata nei singoli casi sia la seguente:

$C_6 H_5 J$	jodobenzolo,
$C_6 H_5 JCl_2$	bicloruro di jodobenzolo,
$C_6 H_5 JO$	jodosobenzolo,
$C_6 H_5 JO_2$	jodilbenzolo.

Il nome di derivati jodilici o jodilderivati è stato proposto da Ortoleva (Gazz. chim. ital. 1900, II, 1), e mi sembra opportuno.

(²) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale nella R. Università di Bologna.

muro di mercurio; *b*) trattando il bicloruro di jodobenzolo con cloruro mercurico in soluzione acquosa; *c*) nel caso del jodilbenzolo, il sale col cloruro mercurico si può anche ottenere facendo passare una corrente di cloro secco in una soluzione di jodobenzolo in acido acetico glaciale ed in presenza di ossido giallo di mercurio.

Questi sali si presentano tutti in bellissimi cristalli aghiformi, variamente raggruppati: in generale si nota che quelli col cloruro mercurico sono meglio sviluppati, che non quelli col bromuro mercurico: questi d'ordinario si presentano in cristallini esilissimi e avvicinati fittamente in modo da simulare coi loro svariati intrecci certe muffe e raccolti su filtro hanno l'aspetto di bambagia. Tutti sono bianchissimi, alcuni hanno splendore argentino.

Sono abbastanza stabili all'azione del calore; non scoppiano per riscaldamento, come i rispettici jodilderivati che contengono, anzi la stabilità dei sali col bromuro di mercurio è forse maggiore che non quella dei sali col sublimato, tanto che se si può osservare annerimento tra i 200-300° per questi ultimi, si nota un semplice ingiallimento per quelli col bromuro.

Finora ho preparato i sali doppî dei seguenti derivati jodilici:

jodilbenzolo,
o-jodiltoluolo,
m-jodiltoluolo,
p-jodiltoluolo;

ed ho anche tentato la preparazione dei sali di parecchi altri jodilcomposti nell'intento di studiare l'influenza dei varî gruppi sostituenti sopra la proprietà di formare questi sali doppî.

Che i gruppi sostituenti, anche per quanto riguarda la loro diversa posizione rispetto al gruppo $-JO_2$, possano influire su detta proprietà, mi pare fuori dubbio pel fatto che, mentre il jodilbenzolo, il m- ed il p-jodiltoluolo, cristallizzano con una molecola di sale mercurico, l'o-jodiltoluolo invece mostra grande tendenza a formar sali con mezza molecola di cloruro o di bromuro mercurico, tanto che le prove fatte per ottenere sali con una molecola hanno dato finora risultati negativi.

Può a questo riguardo tornar utile lo studiare il comportamento dei tre jodilderivati dell'etilbenzolo.

Si aggiunga che tra gli altri jodilcomposti da me studiati, quelli che contengono alogeni in posizione *para* rispetto al gruppo $-JO_2$ non danno sali doppî. La ricerca venne fatta col p-clorojodilbenzolo, col p-bromojodilbenzolo, col p-jodojodilbenzolo: tutte queste sostanze si separano inalterate dalle loro soluzioni acquose sebbene in presenza di cloruro o bromuro mercurico.

Le ricerche tentate con jodilderivati contenenti altri gruppi sostituenti non poterono essere condotte a termine, causa la pochissima solubilità di dette sostanze.

Per la grande somigliaza di struttura che esiste fra i jodilderivati ed i nitroderivati aromatici

$$C_6 H_5 JO_2 \quad e \quad C_6 H_5 NO_2$$

volli vedere se pure questi ultimi fossero capaci di cristallizzare coi sali alogenati dal mercurio.

Le esperienze furono eseguite con varî nitroderivati e cioè col p-nitrotoluolo, m-cloronitrobenzolo, m-dinitrobenzolo, i quali essendo solidi alla temperatura ordinaria meglio si prestavano per questo genere di ricerche. Nel solo caso del p-nitrotoluolo e cloruro mercurico potei finora isolare dalla soluzione alcoolica una sostanza ben cristallizzata, abbastanza stabile, che all'analisi diede numeri concordanti abbastanza bene colla formola

$$CH_3 . C_6 H_4 . NO_2 + HgCl_2 .$$

L'esistenza di questo sale doppio avvicina nel comportamento chimico (almeno per quanto riguarda tale proprietà di cristallizzare coi sali alogenati dal mercurio) le sostanze che contengono il gruppo $-JO_2$ a quelle contenenti il gruppo $-NO_2$.

La proprietà dei nitroderivati a formare sali doppî col cloruro mercurico, accertata per ora solo nel caso del p-nitrotoluolo, ha bisogno di essere studiata per altri composti dello stesso tipo ed il metodo da seguirsi in queste ricerche potrà variare. Anzi ho già intrapresi studî al riguardo e mi riservo di comunicare i risultati a tempo opportuno.

Preparai ancora il p-nitrojodilbenzolo per vedere se questa sostanza, la quale contiene contemporaneamente un gruppo $-NO_2$ ed un gruppo $-JO_2$, avesse formato un sale doppio con due molecole di cloruro mercurico. Purtroppo questo corpo è così poco solubile in acqua ed in solventi che si prestino al caso, che non potei giungere ad alcun risultato soddisfacente. Il p-nitrojodilbenzolo è bensì solubile in acido acetico glaciale, ma da questo solvente lo si riottiene puro, anche se sono presenti sali di mercurio.

I jodilderivati che mi servirono per queste ricerche furono preparati col metodo Ortoleva [1] (corrente di cloro in soluzione acquoso-piridica del joduro organico): solo nel caso dell'o-jodiltoluolo seguii il metodo di Willgerodt [2], cioè preparazione del bicloruro di o-jodosotoluolo, trasformazione in jodosotoluolo mediante soluzione di potassa al 4 % e successiva ossidazione del jodosoderivato a jodiltoluolo mediante ebollizione con acqua.

Jodilbenzolo e cloruro mercurico. — Questo sale si ottiene in tutti tre i modi sopracitati.

[1] Gazz. chim. ital., 1900, II, 1.
[2] B. *26*, I, 361 (1893).

1) Facendo passare una corrente di cloro secco in una soluzione di jodobenzolo in acido acetico glaciale ed in presenza di ossido giallo di mercurio (di recente precipitato e seccato a 300° circa), e continuando l'azione del cloro fino a rifiuto e fino a che il liquido si è fatto ben giallo, si ottiene un liquido che tiene disseminati dei cristalli. La parte limpida versata in acqua dà un precipitato bianco, che tosto cristallizza. Questa sostanza raccolta su filtro, lavata con acqua e cristallizzata dall'acqua bollente si presenta in aghetti bianchi, che per azione del calore si scompongono a 225-27° senza deflagrare (come fa il jodilbenzolo).

Questa sostanza dimostrò subito contenere mercurio, cloro, e gruppi $-JO_2$, poichè la sua soluzione acquosa diede precipitato con acido solfidrico, con nitrato d'argento e separò jodio dal joduro di potassio acidificato. Quest'ultima proprietà è dovuta alla presenza del gruppo $-JO_2$ il quale come dimostrarono V. Meyer e Wachter (1) ed anche Willgerodt (2) ossida quantitativamente l'acido jodidrico anche a freddo secondo l'equazione:

$$RJO_2 + 4HJ = RJ + 2H_2O + J_4.$$

I numeri ottenuti dalla analisi di questa sostanza, per quanto riguarda il mercurio, il cloro e l'ossigeno concordano con quelli richiesti dalla formola

$$C_6H_5JO_2 + HgCl_2.$$

Come avvenga la reazione tra il jodobenzolo ed il cloro in queste determinate condizioni si può spiegare in due modi:

Si può ammettere che il jodobenzolo si trasformi dapprima in bicloruro, il quale poi coll'acido ipocloroso si ossida a jodilbenzolo, che a sua volta si unisce col cloruro mercurico formatosi: oppure che l'acido ipocloroso agisca subito ossidando il jodobenzolo a jodilbenzolo.

Difatti che l'acido ipocloroso possa agire da ossidante sul jodobenzolo è stato dimostrato da Willgerodt (3), il quale agitando il jodobenzolo con una soluzione di acido ipocloroso (da ipoclorito di calcio e anidride carbonica) ebbe dapprima il bicloruro $C_6H_5JCl_2$, che in 2 o 3 giorni, sempre nello stesso liquido, si trasformò in jodilbenzolo puro.

Del resto ormai si sa che il passaggio diretto da jodobenzolo a jodilbenzolo

$$C_6H_5J \longrightarrow C_6H_5JO_2$$

si può fare mediante ossidanti energici.

Infatti Bamberger ed Hill (4), trattando per due ore e mezzo il jodo-

(1) B. *25*, 2632 (1892); ed anche V. Meyer e Askenasy B, *26*. II, 1354 (1893).
(2) B. *26*, II, 1310 (1893).
(3) B. *29*. II, 1567 (1896).
(4) B. *33*. I, 533 (1900).

benzolo con l'acido di Caro, ottennero direttamente il jodilbenzolo e si può aggiungere che più tardi C. Harries [1] potè, mediante ossigeno ozonizzato, ossidare il benzolo a jodosobenzolo

$$C_6 H_5 J \longrightarrow C_6 H_5 JO.$$

2) Dai componenti: jodilbenzolo e cloruro di mercurio. Come controprova ho sciolto in acqua i componenti in quantità equimolecolare, per raffreddamento della soluzione ebbi cristalli aghiformi, bianchi, simili ai precedenti. Punto di scomposizione 225-30° con parziale annerimento.

Il dosaggio dell'ossigeno dimostrò trattarsi del sale $C_6 H_5 JO_2 + HgCl_2$.

3) Dal bicloruro di jodobenzolo e cloruro mercurico. Queste due sostanze scaldate in un eccesso di acqua si sciolgono e dalla soluzione concentrata a metà volume cristallizza il sale doppio $C_6 H_5 JO_2 + HgCl_2$.

Nella soluzione acquosa di questo sale, e di quelli che seguono, il mercurio non è svelabile dalla potassa caustica, ma bensì dall'acido solfidrico, dal cloruro stannoso, dal deposito di mercurio metallico sopra una lamina di rame immersavi. Però la potassa caustica svela il mercurio sopra i cristalli secchi, i quali si colorano in giallo appena vengono a contatto con questo reattivo. È questo un comportamento simile a quello notato da Willgerodt [2] pei sali doppî che i cloruri delle basi jodiniche danno col cloruro di mercurio, p. es. $[(C_6 H_5)_2 JCl]_2 HgCl_2$, ecc.

Jodilbenzolo e bromuro mercurico. — Il composto di una molecola di jodilbenzolo ed una di bromuro mercurico si ottiene sciogliendo in acqua a caldo i componenti in quantità equimolecolare. Concentrando la soluzione e lasciando raffreddare si separano cristalli aciculari, bianchissimi, a disposizione raggiata. Dopo cristallizzazione dall'acqua, nel qual caso occorre operare con soluzioni non troppo concentrate a caldo, altrimenti si separano aggregati mammellonari, venne dosato il mercurio, il bromo e l'ossigeno. Da questa analisi si calcola la formola

$$C_6 H_5 JO_2 + HgBr_2.$$

I cristalli di questo sale ricordano nell'aspetto quelli col sublimato, ma sono molto più lucenti e bianchi. Per azione del calore incominciano ad ingiallire verso i 260° e sono decisamente gialli a 305°.

Ho anche cercato di preparare il sale col joduro di mercurio, operando in soluzione acquoso-acetonica, ma finora i risultati non furono soddisfacenti.

p-Jodiltoluolo e cloruro mercurico. — Quantità equimolecolari di p-jodiltoluolo e cloruro mercurico vennero sciolti in molta acqua bollente; dopo filtrazione si lascia cristallizzare, all'occorrenza si concentra. I cristalli che

(1) B. *36*. III, 2996 (1903).
(2) B. *31*. I, 915 (1898).

si separano possono essere simili nell'aspetto esterno ai corrispondenti del jodilbenzolo, o accostati in modo da simulare tavole appiattite e sottili.

Si scompongono a 210° diventando gialli, se però si scalda in fretta la decomposizione è quasi istantanea a 214-15°.

L'ossigeno dato dalla analisi corrisponde con quello richiesto dalla formola

$$CH_3 . C_6 H_4 . JO_2 + HgCl_2 .$$

Lo stesso sale, colle stesse proprietà, si può avere bollendo il bicloruro di p-jodotoluolo, $CH_3 . C_6 H_4 . JCl_2$, con soluzione acquosa di cloruro mercurico.

p-Jodiltoluolo e bromuro mercurico. — Preparato nel modo che si è detto a proposito del relativo sale di jodilbenzolo.

Dalla soluzione acquosa si separa in esilissimi cristalli bianchi, raggruppati in mammelloni a lucentezza setacea. Raccolti su filtro hanno aspetto di bambagia. Anneriscono a 290° circa.

m-Jodiltoluolo con cloruro e con bromuro di mercurio. — Entrambi questi sali doppî si hanno con facilità facendo cristallizzare dall'acqua i componenti sciolti in quantità equimolecolari.

Il sale del m-jodiltoluolo col sublimato, $CH_3 . C_6 H_4 JO_2 + HgCl_2$, forma piccoli prismi bianchi lucenti, raggianti da un punto centrale.

Punto di scomposizione 260°, ingiallisce però verso i 200°.

Il sale col bromuro mercurico dà esili cristalli aghiformi lucenti, avvicinati in modo da simulare certe muffe. Non lo purificai completamente: il prodotto che ebbi si fa giallo a 240° ed è giallo intenso a 270°.

o-Jodiltoluolo e cloruro di mercurio. — Per riguardo ai sali doppî che l'o-jodiltoluolo è capace di formare sia col cloruro, sia col bromuro di mercurio, faccio notare subito una differenza da tutti quelli finora preparati.

Infatti mentre i precedenti jodilderivati cristallizzano con una molecola di sale mercurico, questo invece, come s'è accennato più sopra, ha sempre dato cristalli con mezza molecola, e questo avviene sia che si facciano cristallizzare i componenti sciolti in quantità equimolecolari, sia che si impieghi un eccesso di sale mercurico.

Anche trattando il bicloruro di o-jodotoluolo con sublimato, si ottiene il sale con mezza molecola di cloruro mercurico.

Il sale $CH_3 . C_6 H_4 . JO_2 + {}^1/_2 HgCl_2$ si separa dalle soluzioni acquose in cristalli bianchi, aghiformi, raggruppati a stella. Per azione del calore annerisce a 190°, si decompone rapidamente a 210°.

Il sale $CH_3 . C_6 H_4 JO_2 + {}^1/_2 HgBr_2$ cristallizza in esili prismi raggruppati in masse fioccose. Ingiallisce a 240°.

Comportamento di altri jodilderivati coi sali di mercurio. — Furono preparati i seguenti jodilcomposti:

β-jodilnaftalina	: β-$JO_2 . C_{10} H_7$	; p. es. 200°
p-clorojodilbenzolo	: $Cl . C_6 H_4 . JO_2$	; p. es. 232°
p-bromojodilbenzolo	: $Br . C_6 H_4 . JO_2$	; p. es. 231°
p-nitrojodilbenzolo	: $NO_2 . C_6 H_4 . JO_2$	; p. es. 216°

I tentativi fatti per ottenere i sali doppi da questi corpi furono sino ad ora infruttuosi, sia perchè alcune di queste sostanze sono quasi insolubili in acqua od in solventi che si prestino a questo genere di ricerche, sia perchè in altri cristallizzano inalterate anche in presenza di sali di mercurio.

p-Nitrotoluolo e cloruro mercurico. — Il p-nitrotoluolo è finora l'unico fra i nitroderivati studiati che cristallizzi con una molecola di cloruro mercurico. Questo sale doppio si separa dalla soluzione alcoolica (fatta in quantità equimolecolare) dei componenti.

I cristalli sono aghiformi, lievemente gialli, e ricristallizzati dall'alcool assoluto, diedero all'analisi numeri corrispondenti alla formola

$$NO_2 . C_6 H_4 . CH_3 + HgCl_2 .$$

I cristalli di questo sale differiscono per la forma cristallina da quelli del p-nitrotoluolo, poichè mentre il p-nitrotoluolo si presenta in forme romboedriche, il sale doppio col sublimato dà invece cristalli prismatici.

Questo sale non si conserva all'aria, nel vuoto perde lentamente nitrotoluolo. Si conserva molto bene in essiccatore su cloruro di calcio e saturo di vapori di p-nitrotoluolo.

Per azione del calore i cristalli si rammolliscono a 105° circa (p. f. del p-nitrotoluolo 54°), la fusione è avanzata a 150°, è evidente a 200°, a circa 222° la sostanza annerisce.

Questo lavoro comparirà con maggiori particolari nella Gazzetta Chimica Italiana.

Per ultimo ringrazio il laureando in chimica, sig. A. De Vecchi pel valido e costante aiuto prestatomi in questa serie di ricerche.

V. C.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª TRANSUNTI.
2ª MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XIV. (1892-1905). Fasc 3°, 2° sem.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIV. (1892-1905). Fasc. 1°-4°.
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-IV. Vol. V. Fasc. 1°-7°.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XI.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*

ULRICO HOEPLI. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 6 agosto 1905.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Angeli e *Maragliano*. Sopra la nitrazione delle ammine . . . . . Pag. 127
Levi. Sui gruppi transitivi dello spazio ad *n* dimensioni (pres. dal Socio *Bianchi*) . . . » 133
Ferro. L'acqua nell'heulandite di Montecchio Maggiore (pres dal Socio *Strüver*) . . . » 140
Castellana e *D'Angelo*. Sopra alcuni diazoindoli . . . . . » 145
Palazzo e *Caldarella*. Sopra alcuni derivati azotati dell'acetil-carbinolo (pres. dal Socio *Borzì*) » 151
Palazzo. Azione dell'idrossilammina sull'etere dimetil-piron-dicarbonico (pres. *Id*) . . . » 156
Azzarello. Azione dell'idrossilammina e dell'α-benzilidrossilamina sull'etere trimetilossicomenico (pres. *Id.*) . . . . . » 162
Angelico. Sopra gli ammino e diazopirroli (pres. dal Corrisp. *Angeli*). . . . . » 167
Mameli e *Alagna*. Azione dell'ioduro di magnesiopropile sul piperonal (pres. dal Socio *Paternò*) . . . . . » 170
Aggazzotti. Azione dell'anidride carbonica nel malessere prodotto dalla rarefazione dell'aria. Esperienze sopra di un orang-utan (pres. dal Socio *Mosso*) . . . . . » 180
Tenchini e *Cavatorti*. Sulla morfologia della ghiandola tiroide normale nell'uomo (pres. dal Socio *Grassi*) . . . . . » 187
Gosio. I telluriti e seleniti come rivelatori d'inquinamenti batterici (pres. dal Socio *Mosso*) » 188
Panichi. Contributo sperimentale alla conoscenza della eredità nella infezione pneumococcica latente (pres. dal Socio *Tizzoni*) . . . . . » 191
Mascarelli. Di alcuni sali doppi che i derivati jodilici formano col cloruro e col bromuro di mercurio (pres. dal Socio *Ciamician*) . . . . . » 199

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Pubblicazione bimensile. *Roma 20 agosto 1905.* **N. 4.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XIV.° — Fascicolo 4°

2° SEMESTRE.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 20 *agosto* 1905.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1905

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei: qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto. è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 20 *agosto* 1905.

Fisica. — *Sulla diminuzione di resistenza prodotta nei cattivi conduttori dai raggi del radio.* Nota del Socio A. Righi.

Ricerche anteriori. — Diversi fisici hanno asserito, che i dielettrici solidi ed i liquidi poco conduttori (come il solfuro di carbonio, il benzolo, ecc.) acquistano una sensibile conducibilità, o questa aumenta se già la posseggono, allorchè sono attraversati dai raggi di Röntgen o da quelli emessi dalle sostanze radioattive. Sembrandomi che un tal fenomeno non sia stato dimostrato in modo esauriente, ho istituito in proposito alcune esperienze, di cui espongo qui i risultati, e per le quali ho fatto uso delle radiazioni emesse da una capsuletta d'ebanite chiusa da una mica sottilissima, e contenente 15 milligrammi di bromuro di radio.

Il Röntgen ebbe per primo l'idea di ricercare un simile fenomeno e nella seconda delle Note (1), colle quali rese conto della scoperta dei raggi X, accenna concisamente al risultato negativo da esso ottenuto. Più tardi J. J. Thomson (2) ottenne, sempre coi raggi X, una sensibile conducibilità di varî dielettrici posti fra le armature di un condensatore carico, e così pure Benoist e Hurmuzescu (3). A chi scrive non fu possibile invece (4) di ottenere in modo sicuro la constatazione del fenomeno.

Dopo la scoperta delle sostanze radioattive si cercò se il fenomeno, di cui si tratta, venisse prodotto dai raggi da esse emessi, ed il Curie, ope-

(1) Sitz. der Würtzburger Physik. Medic. Gesellschaft, dec. 1895.
(2) Electrician, 7 feb. 1896.
(3) Journal de Phys., août 1896.
(4) Mem. della R. Acc. di Bologna, 31 maggio 1896.

rando su diversi liquidi quasi isolanti [1], riconobbe, che questi corpi assumono una maggior conducibilità sotto l'azione dei raggi del radio o dei raggi X. Infine il Becquerel [2] confermò il fenomeno specialmente per la paraffina.

In ogni caso la variazione di conducibilità riscontrata è di gran lunga meno pronunciata di quella, che per ionizzazione si produce in un gas posto nelle stesse condizioni. E siccome non è possibile evitare che i due conduttori, fra i quali è posto il dielettrico, siano in qualche loro parte separati solo dall'aria, così può nascere il dubbio, che l'effetto osservato sia dovuto all'aria stessa, la quale, per quante precauzioni si prendano, può essere esposta all'azione dei raggi attivi, o quanto meno a quella dei raggi secondarî, che, come si sa, son da quelli prodotti.

Nel caso poi dei dielettrici solidi, come la paraffina, può sorgere un altro dubbio. Di frequente questi corpi dopo la loro solidificazione non sono continui, ma contengono piccolissime e numerose cavità piene di gas, ed è facile persuadersi, che la ionizzazione di questo può dare quel risultato, che si attribuisce ad una conducibilità del dielettrico. Infatti, sia A (fig. 1) una delle cavità esistenti nel dielettrico, posto fra le due armature oppostamente cariche B, C. Sotto l'azione della forza elettrica i ioni gassosi positivi si muoveranno verso C, dando origine ad una carica positiva nella superficie della cavità che è da quella parte, come mostra la figura, mentre i ioni negativi produrranno una carica negativa dalla parte opposta; ed è chiaro che, in seguito alla formazione di tali cariche, scemerà la differenza di potenziale fra le armature, appunto come se invece queste si fossero parzialmente scaricate attraverso il dielettrico.

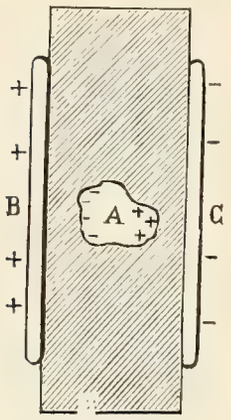


Fig. 1.

È per questi motivi che ho creduto utile eseguire le poche esperienze narrate nella presente Nota, che, almeno nel caso dei liquidi, mi hanno dato un risultato, che giudico sicuro.

Liquidi. — I liquidi su cui ho sperimentato sono: l'etere di petrolio, l'essenza di trementina, il solfuro di carbonio, il benzolo, l'olio d'oliva e l'olio di vasellina. Per quanto essi vengano per solito considerati come isolanti, sta di fatto che, almeno nel caso dei liquidi da me posseduti, essi possono esser sede di una corrente continua.

Avendo infatti messo uno di quei liquidi fra due lastre metalliche, una delle quali comunicava coll'elettrometro a quadranti e l'altra col polo iso-

(1) Comp. Rend., t. 134, pag. 420 (1902).
(2) Comp. Rend., t. 136, p. 1173.

lato d'una batteria di alcuni piccoli accumulatori, ho osservato quanto segue. Messo per un istante l'elettrometro in comunicazione col suolo e quindi isolato, esso si carica sino al potenziale della batteria, e ciò accade con una certa lentezza coi due ultimi dei liquidi nominati, e quasi istantaneamente cogli altri.

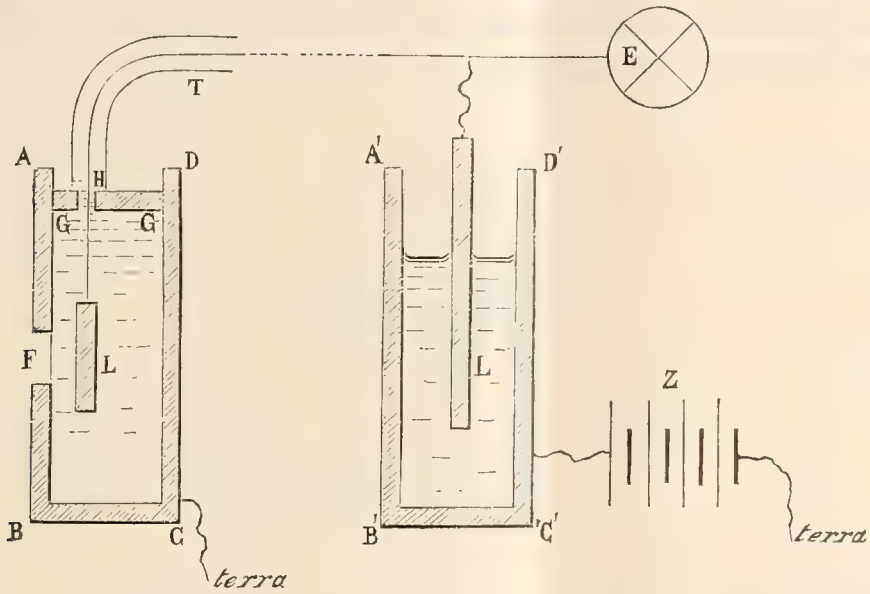


Fig. 2.

Si può dunque investigare se la resistenza del liquido varia, facendolo percorrere dalla corrente e osservando se varia la differenza di potenziale fra gli elettrodi, che servono a mettere il liquido nel circuito. Tale è appunto il principio del metodo da me impiegato, ed ecco la relativa disposizione sperimentale.

Il liquido in esame è contenuto in una cassetta di piombo A B C D (fig. 2) posta in comunicazione col suolo, e di cui una delle pareti A B porta una finestra F chiusa da una sottilissima lastra (qualche centesimo di millimetro) di alluminio. Un coperchio di piombo G G chiude la cassetta interamente, salvo un foro H, per il quale passa il filo metallico, che mette in comunicazione coll'elettrometro a quadranti E la lastra di piombo L immersa nel liquido. Questo filo è circondato da un tubo metallico T comunicante col suolo e ripieno di paraffina in parte della sua lunghezza, a partire dall'estremità H; e siccome il livello del liquido nella cassetta A B C D arriva al foro H, così è solo per una estensione piccolissima che il filo e la cassetta di piombo sono separati dall'aria anzichè dal liquido. È chiaro inoltre che quest'aria non può essere ionizzata che in modo debolissimo, allorchè il radio viene collocato contro la finestra F. Si potrebbe, volendo, allontanare

assai dal radio quella regione, che è causa d'errore come s'è detto, saldando alla cassetta il coperchio G G e ad esso il tubo T, e riempiendo quest' ultimo col liquido; ma, come si vedrà, ciò non è stato necessario per giungere a dimostrare la esistenza del fenomeno cercato.

Una seconda cassetta A′ B′ C′ D′ molto simile all'altra e contenente l'egual liquido, è posta in comunicazione col polo isolato della batteria Z, formata da 4 piccoli accumulatori. Nel liquido di questa cassetta pesca una lastra di piombo L′ comunicante coll'elettrometro.

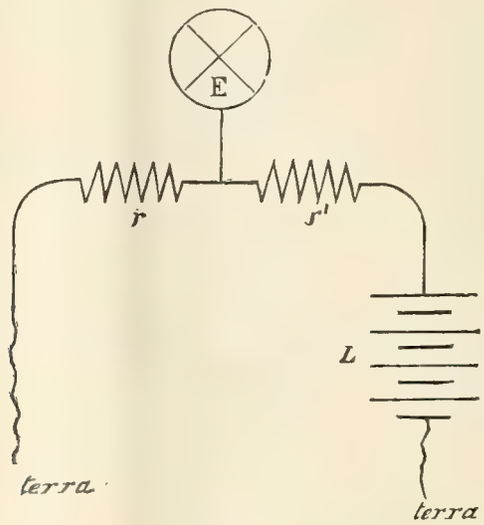


Fig. 3.

La disposizione della fig. 2 è equivalente a quella della fig. 3, nella quale r rappresenta la resistenza del liquido della cassetta A B C D, ed r' quella del liquido dell'altra.

Se P è il potenziale dato dalla batteria Z, p quello accusato dall'elettrometro E, sarà

$$p = \mathrm{P}\,\frac{r}{r + r'}\,.$$

Se, ciò che è conveniente, r' è presso a poco uguale ad r, p è all'incirca la metà di P. Si varia a piacere r' sia spostando in senso verticale la lastra L′ (fig. 2), sia variando la quantità di liquido contenuta nella seconda cassetta.

Mi limito per ora a riferire i risultati qualitativi ottenuti, essendo inutile indicare i valori numerici prima d'avere dato agli apparecchi una costruzione accurata, che renda possibile la comparazione fra i diversi liquidi.

Ponendo in F (fig. 2) il radio, ho osservato immediatamente una diminuzione della deviazione elettrometrica, indicante diminuzione della resi-

stenza del liquido. Per apprezzare l'entità di tale variazione basta versare nella vaschetta A′ B′ C′ D′ un piccolo noto volume di liquido. Infatti, conoscendo le dimensioni di L′ e di A′ B′ C′ D′ si può allora calcolare di quanto si alza il livello del liquido, e quindi di quanto cala r'. Osservando la variazione di p accusata in pari tempo dall'elettrometro, si saprà a quale variazione relativa $\frac{\partial r'}{r'}$ della resistenza r' corrisponde ogni millimetro della scala dell'elettrometro. Ad un millimetro della scala corrisponderà una eguale variazione relativa $\frac{\partial r}{r}$ prodotta dal radio sulla resistenza r.

Infatti, se ad r' si dà una variazione piccolissima $\partial r'$ mantenendo costante r, la variazione $(\partial p)_{r'}$ di p che ne risulta, sarà data da:

$$(\partial p)_{r'} = -\frac{\mathrm{P}r}{(r+r')^2}\,\partial r';$$

e se invece si tiene costante r' e si fa variare r, si ha:

$$(\partial p)_r = \frac{\mathrm{P}r'\,\partial r}{(r+r')^2}.$$

Quando nei due casi la variazione di p sia la stessa in valore assoluto si ha dunque:

$$r\,\partial r' = r'\,\delta r,$$

ossia:

$$\frac{\delta r}{r} = \frac{\delta r'}{r'}.$$

Per dare una idea dell'entità dell'effetto osservato, dirò che in una delle prime esperienze la resistenza dell'etere di petrolio diminuiva d'un sesto del suo valore, sotto l'azione del radio.

Constatata l'esistenza del fenomeno, diveniva utile modificare l'apparecchio onde accentuarne le manifestazioni. È chiaro che il liquido assorbirà i raggi β (degli α e dei γ non si parla, perchè i primi arrivano al liquido troppo attenuati per l'assorbimento, e gli altri hanno certo un'azione relativamente piccolissima); perciò l'effetto da essi prodotto si manifesterà fra la parete AB e la lamina L, e non fra L e CD, ed inoltre principalmente nella porzione di liquido immediatamente attigua alla finestra. È dunque di somma convenienza avvicinare il più possibile L ad AB, e dare ad L dimensioni non molto maggiori di quelle della finestra F. Effettivamente così facendo ho ottenuto variazioni elettrometriche alquanto maggiori di prima.

Ma quest'ultimo risultato è importante anche sotto un altro punto di vista. Accostando L ad AB, si rende sempre più difficile che una porzione

dei raggi del radio diffusi dal liquido, o dei raggi secondarî emessi da questo o dalla cassetta, giunga ad agire sull'aria al disopra del foro H, in quanto che la lastra L, di grosso piombo, ripara sempre meglio quest'aria dall'azione della maggior parte di quei raggi. Se dunque, come effettivamente accade, accostando L ad AB l'effetto cresce, ciò mostra che esso non può attribuirsi alla ionizzazione dell'aria che circonda il piccolo tratto del filo fra il coperchio di piombo GG ed il tubo T.

Nel corso delle mie esperienze ho notato una particolarità degna di nota, e che, come la precedente, esclude che l'azione osservata possa attribuirsi all'aria.

Allorchè si allontana il radio, il potenziale dell'elettrometro non riprende il valore primitivo con quella stessa rapidità che si osserverebbe, qualora in posto del liquido si trovasse un gas, ma bensì con una lentezza grandissima, tanto da impiegare in questo ritorno più decine di secondi. Ciò mostra che la maggior conducibilità prodotta dal radio non sparisce che poco a poco.

Adottando la spiegazione del fenomeno che spontaneamente si presenta, si dirà dunque che, mentre i raggi β col loro urto generano nel liquido nuovi ioni, questi, una volta allontanato il radio, non si ricombinano che con grande lentezza, ciò che è naturale visto che la loro mobilità è minore di quella dei ioni gassosi.

Quantunque non abbia ancora fatte misure comparative esatte, dall'insieme delle mie esperienze mi sono persuaso, che l'aumento di conducibilità provocato dal radio è relativamente considerevole nell'olio di vasellina e in quello d'uliva, ed un poco minore negli altri liquidi citati, e segnatamente nel solfuro di carbonio.

Secondo il Curie il fenomeno sarebbe invece massimo in quest'ultimo liquido e debolissimo nell'olio di vasellina.

Solidi. — Le poche esperienze fatte finora sui dielettrici solidi non mi hanno fornito che risultati negativi, e perciò lasciano incerta l'esistenza di un aumento della loro conducibilità dovuta ai raggi β.

La paraffina, la gomma lacca, lo zolfo, ecc., messi fra due armature oppostamente cariche, possono mantenere a lungo sensibilmente invariata la differenza di potenziale fra le armature stesse; è dunque impossibile adottare con questi dielettrici il metodo precedente.

Ho cominciato quindi col ripetere le antiche mie esperienze ([1]) adoperando la stessa cassetta di piombo piena di paraffina, ma facendo agire i raggi β invece che i raggi X. Il risultato è stato negativo.

Ho fatto poscia un'altra esperienza con un metodo differente, che mi pare preferibile, perchè elimina completamente o quasi la principale causa d'errore indicata sul principio.

Una cassetta di piombo A B C D (fig. 4) simile a quella della fig. 2 e contenente una lastra di piombo L, fu riempita con colofonia, fusa con pre-

cauzione onde evitare per quanto è possibile la formazione di bollicine. La lastra L, porta in alto un minuscolo pozzettino *n* contenente una gocciolina di mercurio, ed è completamente circondata dalla colofonia solidificata che arriva sino all'orlo del pozzettino. Una lastra di piombo MM serve poi a chiudere il foro del coperchio GG.

Per caricare l'armatura L e farla comunicare coll'elettrometro E valgono un braccio mobile P, comunicante col polo isolato della batteria di

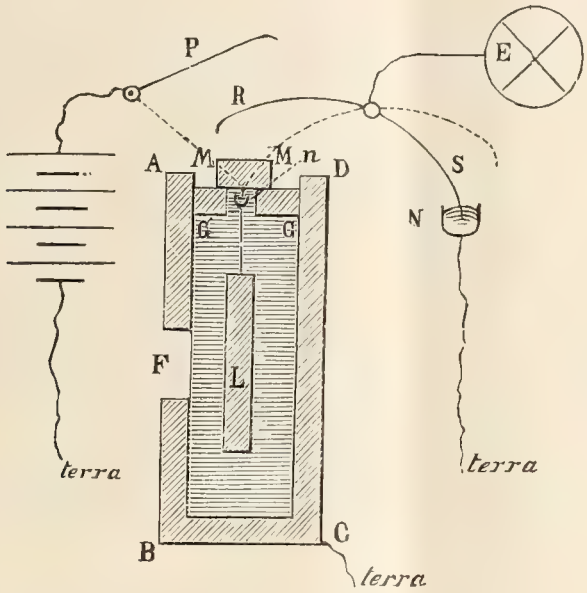


Fig. 4.

accumulatori, ed un arco mobile RS comunicante coll'elettrometro. In che consista il metodo adottato risulterà dal modo nel quale furono fatte le esperienze.

Levata la lastra MM, si abbassano P ed R. Il condensatore, di cui L ed A B C D sono le armature, si carica, ed E indica il potenziale di L, mentre A B C D è permanentemente a terra. Si sollevano P ed R e si colloca a posto MM. Il condensatore resta carico, ed E si scarica, perchè S si immerge nel pozzetto a mercurio N comunicante col suolo. Si lascia a sè il condensatore per un determinato tempo (nel caso mio 5 minuti primi), poi si toglie MM e si abbassa R. Subito l'elettrometro devia, ed accusa un potenziale circa metà di prima, perchè la capacità del condensatore è poco differente da quella dell'elettrometro, e la scarica di esso in 5 minuti è quasi inapprezzabile. Questo potenziale si determina osservando le prime tre oscillazioni dell'ago, delle quali si tiene nota. Fatta una prima esperienza così, se ne fa subito un'altra analoga, ma colla differenza che per i 5 minuti, durante i quali il condensatore rimane abbandonato a sè stesso, il radio

è collocato contro la finestra F. Dopo di che si fa una terza esperienza identica alla prima, poi una identica alla seconda, e così di seguito.

È chiaro, che se il radio conferisce effettivamente al dielettrico una certa conducibilità, la deviazione dell'elettrometro nelle esperienze, nelle quali interviene il radio, sarà minore di quella osservata nelle altre. E questo fu il risultato da me avuto dapprima.

Senonchè certe particolarità del fenomeno mi misero in sospetto, e mi consigliarono a cambiare il segno della carica data all'armatura L, che era stata sempre positiva. Invertiti i poli della batteria, s'invertì anche il risultato, e cioè ottenni deviazioni maggiori nelle esperienze col radio. L'effetto osservato non era dunque quello aspettato, ed in breve mi persuasi che si trattava semplicemente della carica negativa ceduta alla lastra L dai raggi β, come in una nota esperienza dei coniugi Curie. Messo infatti L ed E scarichi in reciproca comunicazione abbassando R, ottenni subito una deviazione negativa collocando il radio contro la finestra R.

Cercando di tener conto di questo fenomeno, che evidentemente avrebbe dovuto esser preso in considerazione da quelli che si occuparono della questione qui studiata, non mi è stato possibile mettere in evidenza un aumento di conducibilità della colofonia. Perciò, se davvero i raggi del radio producono un tale effetto non solo nei liquidi poco conduttori, ma anche nei dielettrici solidi, esso deve essere piccolissimo, e non potrà essere considerato come dimostrato, senza nuove e più delicate ricerche sperimentali.

Matematica. — *Sui gruppi transitivi dello spazio ad n dimensioni.* Nota del dott. Eugenio Elia Levi [1], presentata dal Socio Luigi Bianchi.

II.

4. Il Lie dimostra [2] che un gruppo primitivo dello spazio ad n dimensioni non può contenere operazioni di ordine $> 2n + 1$. Egli però esprime l'opinione che tale limite sia assai troppo alto e che un gruppo primitivo non possa contenere operazioni > 2. Io voglio mostrare, come conseguenza del teorema generale dato nel n. precedente, che *un gruppo primitivo non può contenere operazioni di ordine* > 4.

Premetto perciò un teorema sui gruppi primitivi. *Condizione necessaria e sufficiente affinchè un gruppo* G *sia imprimitivo, è che esista in esso un gruppo intransitivo contenente tutte le operazioni di ordine* > 0 *e qualche operazione di ordine* 0 *in un punto generico* O. La condizione è

[1] V. pag. 133.

[2] Lie-Engel, *Transformationsgruppen*, Dritter Abschnitt, pag. 313.

necessaria: infatti sia V la varietà minima di imprimitività passante per O; il sottogruppo Γ di G che trasforma V in sè contiene tutte le operazioni di G di ordine >0 rapporto ad O, poichè queste appartengono al gruppo di stabilità di O e quindi trasformano in sè V, e contiene qualche operazione di ordine 0 poichè Γ agisce transitivamente in V. Inversamente la condizione è pure sufficiente. Infatti si noti che si può senz'altro supporre G transitivo, altrimenti esso è certo imprimitivo. Ciò posto, sia Γ un sottogruppo che contenga tutte le operazioni di ordine >0 e qualche operazione di ordine 0 in O; sia V la varietà dei punti in cui O è portato da Γ, questa conterrà altri punti oltre ad O poichè Γ contiene delle operazioni di ordine 0 in O. Sia P un punto qualunque dello spazio, trasformato di O per l'operazione σ; sia V_P la trasformata per σ di V; io dico che le varietà V_P formano una divisione dello spazio e che sono varietà di imprimitività di G. Per il primo punto occorre mostrare: 1° che qualunque sia l'operazione σ che porta O in P, sempre si ha la stessa V_P; 2° che se Q è di V_P, $V_Q = V_P$. Ora se $P = \sigma(O) = \sigma_1(O)$, l'operazione $\gamma = \sigma^{-1}\sigma_1$ è un'operazione del gruppo di stabilità di O e quindi è un'operazione γ di Γ; perciò sarà $\gamma(V) = V$ e $\sigma_1(V) = \sigma\gamma(V) = \sigma(V) = V_P$; quindi sia σ che σ_1 portano V in una stessa V_P. Se poi Q è di V_P esso è il trasformato per σ di un conveniente punto M di V; $Q = \sigma(M)$; ed il punto M, appartenendo a V, è il trasformato di O per una trasformazione γ di Γ, quindi $Q = \sigma\gamma(O)$. La varietà V_Q sarà quindi $V_Q = \sigma\gamma(V)$; ma, γ essendo di Γ, $\gamma(V) = V$, quindi $V_Q = \sigma(V) = V_P$.

Le V_P formano quindi una divisione dello spazio in varietà; ma di più esse sono varietà di imprimitività di G, perchè, se P e P_1 sono due punti qualunque ed è $P_1 = \tau(P)$, un punto qualunque Q di V_P va per τ in un punto di V_{P_1}. Infatti, posto $P = \sigma(O)$, sarà $P_1 = \tau\sigma(O)$, quindi $V_{P_1} = \tau\sigma(V) = \tau(V_P)$. È così completamente dimostrato l'assunto.

5. Basandoci su questo teorema e sul teorema del n. 3 (Nota 1ª), possiamo ormai dimostrare che:

Un gruppo che contiene operazioni di ordine >4 in un suo punto generico è imprimitivo.

Se infatti un gruppo è intransitivo, esso è imprimitivo. Possiamo dunque limitarci a considerare un gruppo G transitivo. Se esso contiene operazioni di ordine >4 si può applicare il teorema del n. 3; siano le operazioni di ordine massimo di G ridotte nella forma data da tale teorema: le funzioni $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_r$, coefficienti di $p_1, p_2, \ldots, p_r$ nelle varie operazioni di ordine massimo, sono funzioni di $x_{r+1}, x_{r+2}, \ldots, x_n$ soltanto; noi supporremo che esse siano ridotte con una trasformazione lineare a contenere il minimo numero di variabili possibile e che queste siano le $x_{r'+1}, x_{r'+2}, \ldots, x_n$: sarà $r' \geq r$. L'insieme delle operazioni di G di ordine >0 e delle $X_1 f, X_2 f, \ldots, X_{r'} f$ forma un gruppo. Infatti l'alternata di due operazioni di ordine >0 o di una operazione di ordine >1 e di una di ordine 0 è una operazione di

ordine > 0: quindi per dimostrare l'assunto basta dimostrare che l'alternata di una operazione di ordine 1, con una delle $X_1 f, \ldots, X_{r'} f$ o di due di queste è ancora una operazione del gruppo. Ora, se così non fosse, tale alternata Zf dovrebbe contenere una operazione $X_{r'+i} f$; e quindi per l'ipotesi che le ξ delle operazioni di ordine massimo contengano tutte le $x_{r'+1}, \ldots, x_n$, la Zf alternata con una conveniente Yf di ordine s darebbe una operazione di ordine $s-1$. Ora sia, ad esempio, Zf alternata di due operazioni di ordine 0: $Zf = (X_i X_j)$ $(i, j \leq r')$, sarà $(Z Y) = ((X_i X_j) Y) = (X_i (X_j) Y) + ((X_i Y) X_j)$. Ma $(X_j Y)$ ed $(X_i Y)$ sono ambedue operazioni nulle o di ordine s poichè le ξ non contengono le $x_1 x_2, \ldots, x_{r'}$; quindi ancora le $(X_i (X_j Y))$ e $((X_i Y) X_j)$ sono operazioni di ordine s, oppure nulle, e tale è pure (ZY); talchè si deve conchiudere che la Zf non può contenere nessuna operazione $X_{r'+i} f$. Affatto analoga è la dimostrazione qualora la Zf fosse l'alternata di due operazioni di cui una fosse $X_i f (i \leq r')$ e l'altra fosse una operazione di ordine 1. Conchiuderemo quindi che le operazioni da noi scelte formano un gruppo, il quale sarà evidentemente intransitivo e soddisfarà a tutte le condizioni del n. 4. Quindi per il n. 4 il gruppo G è imprimitivo; donde il nostro teorema.

Possiamo quindi enunciare il corollario:

Un gruppo primitivo non può contenere operazioni di ordine > 4.

III.

6. Il Lie [1] chiama *appartenenti ad una stessa classe* due gruppi transitivi in n variabili le cui operazioni di ordine 0 ed 1 incominciano cogli stessi termini di ordine minimo. Siccome il gruppo è transitivo esso contiene n operazioni della forma $p_1 + \ldots, p_2 + \ldots, p_n + \ldots$, quindi l'ipotesi che il gruppo sia transitivo ci esime dal tener conto dell'ipotesi che esso abbia gli stessi termini di ordine 0 nelle operazioni di ordine 0. Ricordando poi che i termini di ordine 1 delle operazioni di ordine 1 costituiscono il gruppo indotto sugli elementi lineari, noi potremo dire che *due gruppi transitivi appartengono ad una stessa classe quando hanno lo stesso gruppo indotto negli elementi lineari.* Dato un gruppo lineare omogeneo su n variabili, le operazioni infinitesime di tale gruppo associate colle operazioni $p_1, p_2, \ldots, p_n$ generano un gruppo pel quale il gruppo indotto sugli elementi lineari è il gruppo omogeneo dato; quindi *dato un gruppo lineare omogeneo, esiste una classe cui esso appartiene e viceversa.*

Il Lie dice poi *appartenenti ad una stessa sottoclasse* [2] quei gruppi di data classe le cui operazioni di ordine massimo s hanno lo stesso ordine:

(1) Lie-Engel, Erster Abschnitt, cap. 28, pp. 603-604.

(2) Loc. cit., pag. 606.

diremo *s indice della sottoclasse*. Quale applicazione del nostro teorema fondamentale vogliamo ancora dare alcuni teoremi sulle sottoclassi di una classe data che, mentre illuminano la natura di tale classificazione, possono utilmente servire negli studi per la determinazione dei gruppi transitivi ad n dimensioni.

7. Premettiamo una osservazione. Quando un gruppo appartiene ad una data classe e sottoclasse, il gruppo formato dai termini di ordine minimo dello sviluppo in serie delle operazioni del gruppo dato, che noi diremo *gruppo accorciato*, è un gruppo che appartiene alla stessa classe e sottoclasse del gruppo dato. Quindi nelle ricerche seguenti circa l'esistenza o no di gruppi di una data classe e sottoclasse, ci potremo limitare a considerare gruppi accorciati: tali cioè che le loro operazioni, sviluppate in serie nell'origine (supposta, come sempre, punto generico del gruppo), constino dei soli termini di ordine minimo; od ancora tali che i coefficienti di ogni loro operazione infinitesima nella distribuzione canonica secondo l'ordine siano forme di uno stesso grado.

Si consideri ora una classe che ammetta sottoclassi di indice $s > 4$, ed un gruppo accorciato appartenente ad essa: pel teorema del numero 3 le operazioni Yf di ordine s conterranno i soli simboli $p_1, p_2, \ldots, p_r$ ed i loro coefficienti le sole variabili $x_{r+1}\, x_{r+2} \ldots x_n$. Poniamo

$$Y_i f = (Yp_i) \quad Y_{i_1 i_2} f = ((Yp_{i_1}) p_{i_2}) \ldots Y_{i_1 i_2 \ldots i_s} f_1 = (((Yp_{i_1}) p_{i_2}) \ldots p_{i_s})$$

Queste operazioni sono tutte appartenenti al gruppo e come Yf non conterranno che $p_1, p_2, \ldots, p_r$ e le variabili $x_{r+1}, x_{r+2}, \ldots, x_n$. Le operazioni $Y_{i_1 i_2 \ldots i_{s-1}}$ sono di ordine 1 ed appartengono quindi al gruppo lineare omogeneo che individua la classe. Due operazioni qualunque $Y_{i_1 i_2 \ldots i} f$, $Y_{i'_1 i'_2 \ldots i'_k} f$ sono permutabili, perchè non contengono che i simboli $p_1 p_2 \ldots p_r$ e le variabili $x_{r+1}, x_{r+2}, \ldots, x_n$. Infine l'alternata di una operazione $Y_{i_1 i_2 \ldots i_h} f$ con una operazione Zf di ordine 1 è una combinazione lineare di operazioni $Y_{i'_1 i'_2 \ldots i'_h} f$. Infatti, ammettiamo il teorema dimostrato per le $Y_{i_1 i_2 \ldots i_{h-1}} f$; lo si dimostra immediatamente per le $Y_{i_1 i_2 \ldots i_h} f$ mediante l'identità Jacobiana. Si ha

$$(ZY_{i_1 i_2 \ldots i_h}) = (Z(Y_{i_1 i_2 \ldots i_{h-1}} p_{i_h})) = ((ZY_{i_1 i_2 \ldots i_{h-1}}) p_{i_h}) + (Y_{i_1 i_2 \ldots i_{h-1}} (Zp_{i_h})).$$

Ma $(ZY_{i_1 i_2 \ldots i_{h-1}})$ è per ipotesi una combinazione lineare di $Y_{i'_1 i'_2 \ldots i'_{h-1}} f$ quindi $((ZY_{i_1 i_2 \ldots i_{h-1}}) p_{i_h})$ è una combinazione lineare di $Y_{i'_1 i'_2 \ldots i'_h} f$. D'altra parte (Zp_{i_h}) è una operazione di ordine 0, quindi una combinazione lineare di p_i e quindi pure $(Y_{i_1 i_2 \ldots i_{h-1}} (Zp_{i_h}))$ è una combinazione lineare di $Y_{i'_1 i'_2 \ldots i'_h} f$. Ne segue che $(ZY_{i_1 i_2 \ldots i_h})$ è pure una combinazione lineare di $Y_{i_1 i_2 \ldots i_h} f$.

Siccome poi una (ZY) è ancora una Yf di ordine s, il teorema è dimostrato in generale.

Applichiamo queste osservazioni alle $Y_{i_1 i_2 \dots i_{s-1}} f$ che, come già si osservò, appartengono al gruppo lineare omogeneo che determina la classe: si avrà che

Affinchè una classe ammetta sottoclassi di indice $s > 4$ è necessario che nel gruppo delle operazioni di ordine 1 *che individua la classe, esista un sottogruppo abeliano invariante che con opportuno cambiamento di variabili si possa portare ad operare sulle sole prime r variabili con coefficienti funzioni delle residue $n - r$ variabili.*

Viene così ad essere assegnato un limite assai basso all'indice delle sottoclassi per una estesa categoria di classi [1].

8. Si abbia ora nel gruppo lineare omogeneo che individua la classe un sottogruppo S di tale proprietà e supponiamo esista una operazione Yf di ordine s tale che alternata $(s-1)$-volte con $p_1, p_2, \dots, p_n$ dia una combinazione lineare delle operazioni del nostro sottogruppo. In altri termini, se le operazioni del sottogruppo S sono

$$\sum_1^r{}_j \eta_{j1} p_j \ , \ \sum_1^r{}_j \eta_{j2} p_j \ , \dots , \sum_1^r \eta_{jm} p_j$$

dove $\eta_{ji} = \sum_1^{n-r}{}_k a_{ik}^{(j)} x_{r+k}$, supponiamo che esista una operazione $Yf = \sum_1^r \xi_j p_j$ di ordine s tale che le derivate omonime di ordine $s-1$ delle ξ_j siano le stesse combinazioni lineari delle η_{ji} al variare di j. Esisterà allora un gruppo appartenente alla classe data ed alla sottoclasse di indice s con tenente Yf. Infatti, indichiamo con Zf le operazioni d'ordine 1 del gruppo, e consideriamo insieme con Yf tutte le alternate (YZ): esse sono tutte operazioni d'ordine s (o nulle). Facciamo l'alternata di queste operazioni con le $p_1 p_2 \dots p_n$ successivamente $1, 2 \dots s$ volte. L'insieme delle operazioni così ottenute e di quelle assegnate di ordine 0 ed 1 forma un gruppo. Ed invero, pel modo stesso in cui furono costruite queste operazioni, ogni alternata di esse con operazioni di ordine 0 appartiene a tale insieme (od è nulla). L'applicazione successiva dell'identità Jacobiana dimostra inoltre, in modo analogo a quello tenuto nel n. precedente, che l'alternata di una delle operazioni già assegnate di ordine 1 con una qualunque altra appartiene all'insieme. Quanto alle residue alternate di due operazioni di cui nessuna

[1] Il Lie si pone (cfr. loc. cit., pag. 608) il problema se esiste un massimo per l'indice delle sottoclassi di una data classe; ma non lo risolve affatto. Solo nel cap. 29 del primo volume il Lie risponde a tale domanda pel caso che il gruppo sugli elementi lineari che individua la classe sia il gruppo lineare omogeneo generale o speciale, nel qual caso l'indice della sottoclasse è ≤ 2. Su questa questione si confronti pure il teorema finale del n. seguente.

è di ordine 0, od è di quelle già assegnate di ordine 1, è facile dimostrare che esse sono tutte nulle. Basterà perciò mostrare che queste operazioni contengono i soli simboli $p_1, p_2 \ldots, p_r$ e le sole variabili $x_{r+1} x_{r+2} \ldots x_n$. Ora cominciamo dal considerare una operazione (YZ). È questa una operazione di ordine s: alternandola con operazioni p_i si ha

$$((ZY)p_{i_1}) = (Z(Yp_{i_1})) - (Y(Zp_{i_1})) = (ZY_{i_1}) + \Sigma a_l (Yp_l) = (ZY_{i_1}) + \Sigma a_l Y_l f,$$

$$(((ZY)p_{i_1})p_{i_2}) = ((ZY_{i_1})p_{i_2}) + \Sigma a_l Y_{li_2} f = (Z(Y_{i_1} p_{i_2})) - (Y(Zp_{i_2})) + \Sigma a_l Y_{li_2} f =$$
$$= (ZY_{i_1 i_2}) + \Sigma b_s Y_{i_1 s} f + \Sigma a_l Y_{li_2} f$$

. . . . . .

Ripetendo questa operazione $s-1$ volta, si riduce infine ad una combinazione lineare di $Y_{i_1 i_2 \ldots i_{s-1}} f$ e di una $(ZY_{i_1 i_2 \ldots i_{s-1}})$; ma $Y_{i_1 i_2 \ldots {}_{s-1}} f$ è per ipotesi di S, quindi anche $(Y_{i_1 i_2 \ldots, i_{s-1}} Z)$ è di S. Ne segue che ogni $(s-1)$-*esima* alternata di (ZY) con operazioni p_i è una operazione di S, non contiene cioè che i simboli $p_1, p_2, \ldots p_r$ e le variabili $x_{r+1}, \ldots, x_n$; e lo stesso deve avvenire quindi per (YZ).

Dimostrata così la cosa per le operazioni di ordine s del nostro insieme essa risulta anche per le residue per il modo con cui esse furono costruite. Le nostre operazioni formano quindi un gruppo. Di più le operazioni di ordine 1 non sono altro che quelle assegnate a priori, poichè quelle che si ottengono alternando $s-1$ volta operazioni di ordine s con operazioni d'ordine 0 appartengono, come or ora si è osservato, al sottogruppo S: quindi il gruppo costruito appartiene effettivamente alla classe assegnata.

Possiamo dunque dalle discussioni di questi ultimi numeri raccogliere:

Dato un gruppo lineare omogeneo esso determina una classe: per costruire, se esistono, i gruppi accorciati della classe appartenenti a sottoclassi di indice $s > 4$, è necessario:

1°. *Determinare i sottogruppi invarianti intransitivi abeliani del gruppo lineare omogeneo assegnato, e tali che le operazioni di tali sottogruppi si possano con una trasformazione di variabili portare ad operare sulle sole prime r variabili mentre i loro coefficienti contengono le residue $n-r$.*

2°. *Indicate le operazioni di ordine 1 di tale sottogruppo con*

$$\sum_1^r {}_j \eta_{j1} p_j, \quad \sum_1^r {}_j \eta_{j2} p_j, \ldots \sum_1^r {}_j \eta_{jm} p_j \qquad \left(\eta_{ji} = \sum_1^{n-r} a_{ji}^{(h)} x_{r+h}\right),$$

determinare, se possibile, r forme di grado s ξ_j tali che le loro derivate $(s-1)$esime omonime siano le stesse combinazioni lineari delle η_{ji} al variare di j.

Esisteranno allora dei gruppi della classe data e della sottoclasse di indice s contenenti l'operazione $Yf = \Sigma \xi_j p_j$ ed il minimo di essi si costruisce facendo le alternate di Yf con le operazioni assegnate di ordine 1,

e di tutte le operazioni così ottenute con le operazioni di ordine o successivamente $1, 2, \ldots, s-2$ volte.

Possiamo trarre di qui un semplice corollario:

Se una classe ammette sottoclassi di indice $s > 4$, *ammette sottoclassi di indice* $s-1, s-2, \ldots, 2, 1$. Infatti se esistono delle forme ξ_j di grado s che soddisfanno le condizioni del precedente teorema, esisteranno analoghe forme di grado $s-1$; ad esempio le derivate delle ξ_j stesse rispetto ad una determinata variabile. Possiamo quindi anche dire che *dato un numero* $s > 4$, *se una classe non ammette sottoclassi di indice* s, *il massimo degli indici delle sottoclassi della classe data è* $< s$.

Fisica. — *Ulteriori ricerche sulla luminescenza catodica nei cristalli.* Nota di A. Pochettino, presentata dal Socio Blaserna.

Dalle ricerche del Maskeline [1], dello Schmidt [2] e mie [3] risulta che in molti casi un cristallo emette sotto l'azione dei raggi catodici una luminescenza parzialmente polarizzata in un piano che è in una certa relazione colla direzione degli assi di simmetria del cristallo. Portare un contributo alla conoscenza dell'ammontare di questa polarizzazione per diverse forme cristalline è precisamente lo scopo delle presenti ricerche, le quali per le difficoltà incontrate nel procurarmi un materiale di osservazione adatto, furono dovute limitare ad un numero piuttosto ristretto di cristalli scelti in gran parte fra quelli già ricordati nella mia Nota precedente.

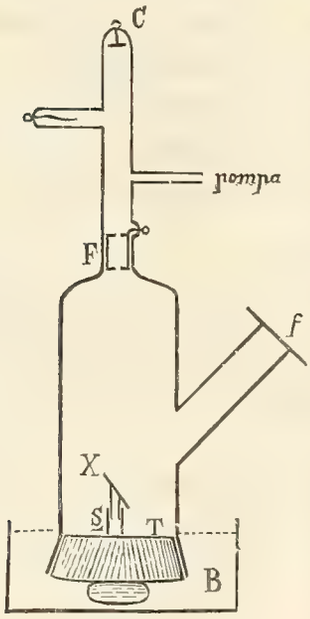


Fig. 1.

In queste ricerche ho adoperato un tubo a vuoto, costruito come rilevasi dalla qui annessa figura schematica.

L'estremità del tubo, di fronte al catodo C, è chiusa da un tappo T di vetro smerigliato e, per assicurare meglio la chiusura, è immersa in una bacinella B ripiena di mercurio; il pennello di raggi catodici prima di giungere sulla faccia cristallina X da studiare deve attraversare un filtro F messo in comunicazione col suolo; il cristallo è sostenuto nella posizione voluta da una colonnina S di vetro fissata nel mezzo del tappo di vetro smerigliato e composta di due pezzi di tubo scorrenti uno dentro

(1) Proc. Roy. Soc. London, 28, 1879, pag. 477.
(2) Wied. Ann. 60, 1897, pag. 761.
(3) Rend. R. Acc. Lincei, Roma, 2° sem. 1904, pag. 301.

l'altro a sfregamento dolce in modo da poter essere facilmente portata e poi fissata con un po' di cera all'altezza voluta; per eliminare infine possibili perturbazioni per la rifrazione attraverso le pareti verticali del tubo, la luminescenza veniva osservata attraverso e normalmente ad una lamina piana di

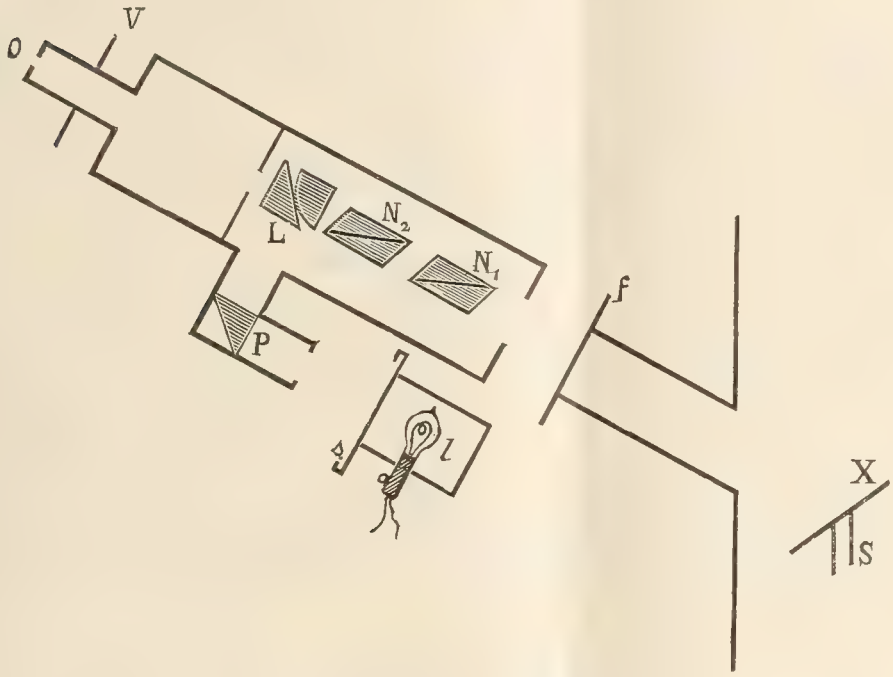


Fig. 2.

vetro fissata ad una tubatura laterale. Il tubo così costruito veniva eccitato da un rocchetto d'induzione di circa 4 cm. di scintilla.

Essendomi assicurato mediante una lamina di mica quarto d'onda ed un analizzatore che la luce emessa dai cristalli studiati era polarizzata parzialmente *rettilineamente*, ho adoperato come polarimetro il fotometro a polarizzazione del Weber [1] nel seguente modo:

Il tubo principale dell'apparecchio contenente i due Nicols N_1 ed N_2 e il prisma di Lummer L veniva diretto sulla faccia del cristallo da studiare X, il tubo a gomito laterale contenente il prisma a riflessione totale P veniva puntato su una lampadina elettrica *l*, servente come paragone, chiusa in un astuccio di cartone annerito portante sul davanti un telaio *s*, dove si potevano fissare degli schermi di vetri variamente colorati.

Ogni misura si conduceva così:

Eccitata la luminescenza nel cristallo da esaminare (questo veniva, prima lavato con benzina onde togliere il meglio possibile ogni traccia di

[1] Cfr. Jensen, *Beiträge zur Photometrie des Himmels*. Kiel, 1898, pag. 39.

sostanze grasse, che per la loro vivacissima luminescenza ai raggi catodici potevano turbare le misure) ed eliminata con opportuni schermi la possibilità che altre luci, oltre quella da studiare, venissero a cadere sui Nicols del fotometro, si inserivano davanti alla lampadina elettrica e all'oculare O del fotometro dei vetri colorati a seconda del colore della luminescenza da esaminare, affinchè le due parti del campo visivo del fotometro risultassero il più possibile similmente colorate per eliminare la difficoltà di paragonare luci di colore troppo diverso. Ciò fatto si toglieva al fotometro il Nicol N_1 e si cercava coll'altro N_2 la direzione di polarizzazione della parte polarizzata della luce emessa dal cristallo, quindi, inserito di nuovo N_1 disponendolo nella direzione di polarizzazione trovata, si regolava l'intensità della luce colpente il prisma P per modo che fosse sempre più vivace l'illuminazione della porzione di campo visivo ricevente luce dal cristallo; si girava quindi N_2 finchè le due metà del campo visivo fossero illuminate con eguale intensità; l'inverso del quadrato del coseno di questo angolo α_1 dà una misura relativa all'intensità della componente della luce emessa parallela al Nicol N_1; poi girati ambedue i Nicols di 90°, si determinava l'angolo α_2 di cui occorreva girare N_2 rispetto ad N_1 per ottenere di nuovo l'uguaglianza delle intensità luminose delle due metà del campo visivo: il rapporto P fra l'intensità della porzione di luce emessa dal cristallo che è polarizzata e l'intensità della luce totale, è data da:

$$P = \frac{\cos^2 \alpha_2 - \cos^2 \alpha_1}{\cos^2 \alpha_2 + \cos^2 \alpha_1};$$

ogni determinazione di α_1 ed α_2 veniva fatta due volte, girando dapprima N_2 in un senso e un'altra volta subito dopo in senso opposto.

Per evitare una parziale polarizzazione per rifrazione nell'emissione della luminescenza, questa venne sempre osservata sotto un angolo inferiore ai 45°, precauzione più che sufficiente perchè questa polarizzazione sia del tutto trascurabile come risulta dalle formole di Fresnel, dalle misure del Millikan (1) e da esperienze da me eseguite spalmando una lastrina di ebanite con olio minerale (2), il quale sotto i raggi catodici dà una luminescenza molto viva di colore bleu. Inoltre per evitare che l'illuminazione interna del cristallo, prodotta dalla luminescenza della superficie, venga a mescolarsi a questa dopo avere attraversato un certo strato della sostanza cristallina, il cristallo veniva sempre avvolto in carta nera, meno sulla faccia da studiare. Oltre l'illuminazione interna del cristallo, possono pure produrre cause d'errore le

(1) Phys. Review. III, pag. 97.

(2) Questo olio solidificato a 190° dà ancora una luminescenza molto vivace simile a quella emessa allo stato liquido, che dura da 5 a 10 secondi dopo cessati i raggi catodici, mentre quella emessa allo stato liquido sparisce subito.

cavità che talvolta si presentano sulla superficie di certi cristalli; queste cavità emettono anch'esse luce, la quale provenendo da superfici orientate diversamente, potrebbe essere polarizzata diversamente da quella emessa dalla faccia che si studia; per ottenere buoni risultati bisogna limitarsi a scegliere faccie non presentanti grandi irregolarità.

Durante le esperienze preliminari mi sono accorto di un fatto di cui occorre tener conto riguardo a queste misure: Se, ottenuta una buona luminescenza, si fa una serie di misure si osserva che, continuando a funzionare il rocchetto, causa l'emissione di gas da parte del minerale introdotto, il tubo naturalmente peggiora, la luminescenza va diminuendo d'intensità e così pure diminuisce la polarizzazione P. Ecco per esempio una serie ottenuta con un cristallo di diopside, dove per J s'intende l'intensità totale in misura relativa:

P	0,42	0,38	0,36	0,27	0,20	0,09
J	100	80	72	41	30	22

Ora siccome non si può far funzionare il tubo continuando a pompare, finchè il cristallo non emetta più perchè altrimenti si forma su di esso un deposito catodico che impedisce la luminescenza, conveniva cercare un mezzo che permettesse di paragonare fra loro i risultati ottenuti con forme diverse dello stesso cristallo, cioè di esser sicuri di paragonare luminescenze e polarizzazioni ottenute in condizioni eguali. Perciò le misure vennero sempre cominciate quando si manifestava la fluorescenza azzurra dell'aria sul cammino dei raggi catodici; s'interrompeva subito il funzionamento della pompa e si continuava per ogni faccia esaminata a determinare P e J, fino a che cominciava a comparire la fluorescenza biancastra. Siccome i valori di J ottenuti con questo criterio oscillano fra limiti sensibilmente eguali per tutte forme osservate di ogni singolo cristallo, ho creduto giovarmi di questo criterio molto più comodo e quasi altrettanto buono del criterio solito di trovare un tratto di scintilla equivalente al tubo a vuoto.

I cristalli che mi sono potuto procurare, atti a queste ricerche, cioè liberi, con faccie ben formate senza grosse irregolarità, grandi a sufficienza in modo che il fascio catodico non ne colpisse più d'una, e d'altra parte la luce emessa illuminasse tutta una metà del campo visivo del fotometro, sono i seguenti:

Scheelite (Sistema dimetrico $a : c = 1 : 1,537$).

Venne studiato un cristallo di Traversella appartenente alla collezione del prof. A. Sella; presenta le 8 faccie della forma $\{111\}$, su esso venne anche praticato un taglio parallelo all'asse z. La fluorescenza presenta gli stessi caratteri di quella prodotta negli esemplari ricordati nella Nota precedente.

Vennero esaminate quattro faccie della forma {111}, (due vennero sacrificate per fare il taglio parallelo all'asse *z*, e due non si poterono esaminare perchè contenenti delle incrostazioni probabilmente di calcopirite che colla loro luminescenza speciale [1]) turbavano le misure) il cui comportamento si può rilevare dalla seguente tabella:

P	0,10	0,06	0,03
J	100	60	38 ;

e quello della superficie parallela all'asse *z* della tabella:

P	0,16	0,12	0,11
J	100	50	41 .

La luminescenza è anche qui parzialmente polarizzata normalmente all'asse *z*; in tutte le misure venne adoperato nell'oculare del fotometro il vetro verde, annesso all'istrumento, che lascia passare la regione dello spettro compresa fra $\lambda = 0{,}590$ e $\lambda = 0{,}470$ con un massimo di trasparenza verso $\lambda = 0{,}540$.

Fosgenite (Monteponi, sistema dimetrico a:c = 1:1,0876).

Cristallo già descritto nella Nota precedente:

Forma {001}		{Forma 211}		Forma {210}	
P	J [2]	P	J	P	J
0,00	100	0,11	95	0,12	91
0,00	68	0,06	68	0,08	73

La luminescenza è parzialmente polarizzata normalmente all'asse *z*; nell'oculare del fotometro venne adoperato il vetro verde.

Zircone (Ilmen, sistema dimetrico a:c = 1:0,6404.

Cristallo già descritto nella Nota precedente:

Forma {100}		Forma {111}		Forma {001}	
P	J	P	J	P	J
0,31	97	0,19	109	0,00	100
0,29	59	0,16	62	0,00	47
0,26	35	0,14	43		

[1]) Durante queste ricerche ho constatato che anche i seguenti minerali presentano la catodo-luminescenza, tutti però in grado molto piccolo: *Ematite*, verde; *Pirite*, bleu-verdastro; *Cinabro*, rosa-violaceo; *Calcopirite*, giallo-rossastro; *Solfo*, bleu.

[2]) Bisogna notare che i numeri riportati come corrispondenti a J nei varî cristalli non corrispondono ad una stessa unità di riferimento, perche la luce di confronto si doveva volta per volta regolare in modo che la intensità d'illuminazione della parte di campo visivo ad essa corrispondente fosse la più debole.

La luminescenza è parzialmente polarizzata parallelamente all'asse z; non venne usato alcun vetro colorato davanti all'oculare del fotometro.

Anatasio (Mattogrosso, sistema dimetrico a : c = 1 : 1,777.

Cristallo già descritto nella Nota precedente:

Forma {001}		Forma {111}	
P	J	P	J
0,00	100	0,13	96
0,00	39	0,06	52

La luminescenza è parzialmente polarizzata parallelamente all'asse z; nell'oculare del fotometro venne inserito il vetro verde.

Apatite (Sulzbach). Sistema esagonale.

Vennero esaminati il secondo e il terzo esemplare già descritti nella Nota precedente, ambedue a forma di prisma esagono; non potendo disporre di esemplari con molte faccie naturali di sufficiente grandezza, uno dei due esemplari venne sacrificato e su di esso vennero prodotte artificialmente due superfici inclinate sulla base del prisma esagono rispettivamente di 52° e di 26°. I risultati ottenuti si possono compendiare così:

Base prisma esagono		Faccia del prisma esagono		Superficie artificiale a 53° sulla base		Superficie artificiale a 26° sulla base	
P	J	P	J	P	J	P	J
0,00	100	0,18	98	0,13	96	0,08	95
0,00	86	0,15	65	0,11	76	0,07	79
0,00	69	0,14	60	0,09	62	3,03	63
0,00	42	0,10	40	0,07	48		

La luminescenza è parzialmente polarizzata normalmente all'asse del prisma esagono; davanti all'oculare del fotometro venne usato il vetro verde.

Berillo (Elba). Sistema esagonale.

Venne esaminato un grosso cristallo della collezione dell'ing. E. Mattirolo a forma di prisma esagono terminato dalle due basi.

Il cristallo è di color verde-grigiastro-chiaro, non molto trasparente; le faccie sono striate e portano traccie di altro materiale.

Malgrado ciò, tutte le faccie diedero risultati soddisfacentemente concordanti; la luminescenza emessa è di colore bleu chiaro, molto difficile ad attenersi, e scomparisce subito dopo sospeso il funzionamento del rocchetto. Data l'estrema debolezza della luminescenza, non si poterono fare che due sole misure consecutive per faccia, non si potè usare il vetro colorato nell'oculare del fotometro e ci si dovette limitare a porre davanti alla lampadina di confronto un vetro colorato in bleu chiaro. I risultati sono i seguenti:

Base		I punto faccia prisma esagono		II punto faccia prisma esagono	
P	J	P	J	P	J
0,00	100	0,11	92	0,13	100
0,00	38	0,07	70	0,06	54

Della faccia studiata del prisma esagono vennero esaminati due punti diversi, appunto per vedere quanta fosse la diversità di comportamento da punto a punto di una stessa faccia.

La luminescenza era parzialmente polarizzata parallelamente all'asse del prisma esagono.

Diopside (Mussa). (Sistema monoclino a:b:c = 1,0903:1:0, 5893; $\beta = 74°,11'$).

Vennero studiati due campioni: uno appartenente al prof. Struewer ed uno all'ing. Mattirolo, i quali si comportarono allo stesso modo qualitativamente; le misure vennero eseguite sul secondo campione. Le caratteristiche della luminescenza osservata si possono riassumere così:

Le faccie della forma }100{ danno una fluorescenza di colore *giallo-aranciato*, non molto vivace, difficile ad ottenersi, debolmente polarizzata *parallelamente* allo spigolo [001].

Le faccie della forma }010{ danno una fluorescenza *rossa-scarlatta* vivacissima, facile ad ottenersi, marcatamente polarizzata *normalmente* allo spigolo [001]. Abbiamo qui dunque un caso inaspettato di dicroismo (1) sotto i raggi catodici, accompagnato da un cambiamento nella direzione della polarizzazsone della luce emessa; questo fatto venne riscontrato in ambedue gli esemplari esaminati.

Le faccie delle forme }110{, }310{, }$\bar{2}$21{, }101{ danno fluorescenza rossa, vivace, abbastanza facile ad ottenersi, polarizzata come quella emessa dalle faccie della forma }010{, ma meno marcatamente.

Le faccie della forma }001{ danno finalmente fluorescenza rossa, mediocremente vivace, relativamente facile ed ottenersi, e non presentante traccia alcuna di polarizzazione sensibile.

Su tutte le faccie la luminescenza emessa scomparisce subito dopo cessata l'azione dei raggi catodici.

Ecco i risultati delle misure quantitative:

Forma {010}		Forma {110}		Forma {$\bar{2}$21}		Forma {310}	
P	J	P	J	P	J	P	J
0,42	100	0,25	98	0,24	100	0,10	89
0,38	80	0,20	80	0,22	81	0,07	75
0,36	72	0,08	31	0,10	39		
0,27	41						

Per la forma }101{, molto difficile a studiare per la sua piccolezza ed irregolarità, venne fatto solo un tentativo di misura che diede per risultato:

$$P = 0,05 \qquad J = 80$$

(1) Il Maskelyne dice di avere osservato un caso dicroismo pel zircone malgrado che io abbia esaminato circa una dozzina di cristalli di zircone, non ho potuto constatare nulla di simile. È vero però che non tutti i zirconi esaminati davano luminescenza dello stesso colore.

In tutte queste misure venne sempre inserito nell'oculare del fotometro un vetro rosso che lascia passare la regione dello spetttro compresa fra $\lambda = 0{,}68$ e $\lambda = 0{,}59$ con un massimo di trasparenza per $\lambda = 0{,}54$.

Per la forma }100{ ho dovuto usare come luce di paragone una lampada molto più debole di quella adoperata per le altre forme del Diopside causa la debolezza della luminescenza emessa e non potei adoperare alcun vetro colorato all'oculare fotometrico; pel massimo d'intensità che ho potuto ottenere risultò P = 0,06; con intensità minori non si potè compiere misure attendibili (1).

Cerussite (Monteponi). (Sistema trimetrico a:b:c = 0,6102:1:0,7232)

Venne esaminato il primo dei due cristalli descritti nella Nota già ricordata. Dato il colore bleu-verdastro chiaro della luminescenza emessa, venne sempre tenuto nell'oculare del fotometro il vetro verde; la luminescenza è parzialmente polarizzata secondo l'asse *z*. I risultati ottenuti si possono compendiare così:

Forma {110}		Forma {010}		Forma {100		Forma {001}	
P	J	P	J	P	J	P	J
0,48	96	0,44	94	0,32	92	0,00	100
0,43	70	0,38	66	0,27	65	0,00	70
0,37	50	0,33	46	0,21	46		

Degno di nota mi pare la circostanza, che malgrado un intorbidamento di colore bianco nell'interno del cristallo estendentesi fino alla superficie delle forme }001{ e }100{, nessuna influenza si potè constatare sull'ammontare di P.

Barite (Sistema trimetrico a:b:c = 0,6207:1:0,7618).

Vennero esaminati due cristalli gentilmente inviatimi dal prof. Lewis di Cambridge. Il primo (Mambray, Frizinton) di colore leggermente giallastro presentante le forme }110{ }001{ e }012{ diede luminescenza non molto vivace di colore bleu tendente al violetto parzialmente polarizzata normalmente all'asse *z*, precisamente come avevo trovato per il cristallo della collezione Sella già ricordato nella Nota precedente (2). I risultati ottenuti si possono riassumere così:

(1) È notevole il fatto che il Maskelyne non ha potuto trovare traccia di polarizzazione nell'augite da lui esaminata e così pure nell'apatite, nel crisoberillo che pure la mostrano in tutti i campioni da me esaminati. Concordemente col Maskelyne non ho potuto trovar traccia di polarizzazione nella tormalina (di cui esaminai 3 esemplari) nel topazio, nell'andalusite e nell'olivina; anzi in alcuni campioni di andalusite e di olivina non potei ottenere luminescenza alcuna.

(2) Questo cristallo non venne potuto utilizzare in queste ricerche per la limitata grandezza delle sue faccie.

Forma {110}		Forma {001}		Forma {012}	
P	J	P	J	P	J
0,25	90	0,00	100	0,15	95
0,13	40	0,00	30	0,08	50

Stante la debolezza della luminescenza non si poterono fare molte misure consecutive, nè porre all'oculare del fotometro il vetro colorato; mi dovetti contentare di applicare alla lampada di paragone un comune vetro bleu.

Un campione di Barite di Dufton, pure gentilmente concessomi dal prof. Lewis, perfettamente incolore, diede una fluorescenza violetta su tutte le faccie senza alcuna traccia di polarizzazione sensibile.

Crisoberillo (Sistema trimetrico a:b:c = 0,47:1:0,58).

Di questo minerale, grazie alla cortesia del prof. Lewis, ho potuto esaminare cinque esemplari dei quali: uno appartenente alla varietà Alessandrite (Ekaterinenburg) presentante alla luce del giorno una colorazione verde-scuro e alla luce del gas un colore violetto-ametista con riflessi giallastri, uno (Ekaterinenburg) colore verde-chiaro alla luce solare e rossastro alla luce a gas tagliato artificialmente, tre infine provenienti da Ceylon color verde-chiaro senza traccia di dicroismo, senza forme cristalline determinate, leggermente opalescenti.

L'alessandrite diede sotto i raggi catodici una fluorescenza abbastanza vivace di colore rosso, marcatamente polarizzata secondo l'asse *z*. I risultati delle misure sono:

Forma {111}		Forma {121}		Forma {011}		Forma {010}	
P	J	P	J	P	J	P	J
0,25	100	0,40	100	0,39	100	0,50	100
0,12	55	0,24	50	0,26	60	0,22	50

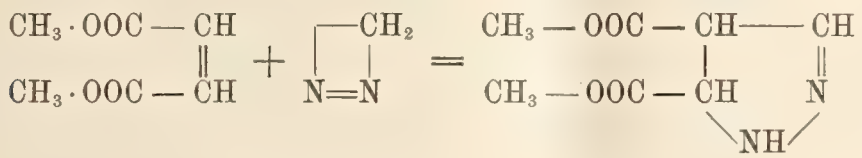
Del cristallo tagliato artificialmente ho esaminato una superficie che corrisponderebbe quasi alla faccia naturale {163}, l'orientazione della polarizzazione è la stessa, il colore della luminescenza è pure la stessa, i risultati sono:

P = 0,28 J = 100
P = 0,28 J = 60

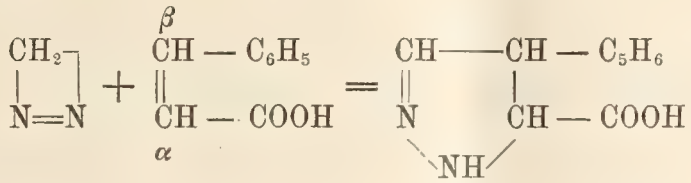
Finalmente gli altri campioni di crisoberillo diedero tutti una fluorescenza celeste pochissimo intensa e del tutto priva di polarizzazione, su tutta la loro superficie conformemente a quanto fu trovato dal Maskeline per gli esemplari da lui esaminati.

Chimica. — *Su alcuni chetoni pirazolinici* (1). Nota di E. Azzarello, presentata dal Socio A. Borzì.

Come è noto dai lavori di H. von Pechmann (2) il diazometano, analogamente all'etere diazoacetico (3), si addiziona ai composti contenenti carbonio in legame etilenico o acetilenico, dando luogo a derivati pirazolinici e rispettivamente pirazolici. Così ad esempio dall'etere metilfumarico si ottiene l'etere metilico dell'acido pirazolin 4-5-dicarbonico (4)



È noto inoltre che lo stesso diazoidrocarburo si addiziona agli acidi olefinmonocarbonici, in modo che il suo atomo di carbonio si salda a quello β dell'acido (5):



e che in generale poi in reazioni simili fornisce un solo fra i prodotti isomeri possibili (6).

Non mi è sembrata adunque priva d'interesse l'azione del diazometano sui chetoni non saturi contenenti gli aggruppamenti — CH = CH — CO — e — CH = CH — CO — CH = CH — onde sottoporre a studio i chetoni pirazolinici che ne sarebbero derivati.

Ho impiegato all'uopo il mono- e il dibenzalacetone: questi reagendo col diazometano forniscono prodotti di addizione ai quali potrebbero spettare diverse formule di struttura, dipendenti dai differenti modi in cui può avverarsi l'unione fra gli atomi dei corpi reagenti.

(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto chimico di Palermo.

(2) Berichte *27*-1890; *28*-860; *31*-2950; *33*-3590 a 3598.

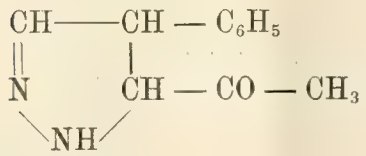
(3) Buchner, Ann. d. Chem. *273*-214.

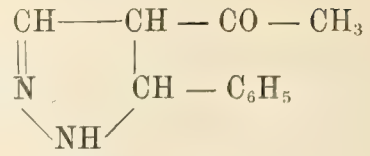
(4) Berichte *27*-1890.

(5) Pechmann e Burkard, Berichte *33*-3591 e 3595

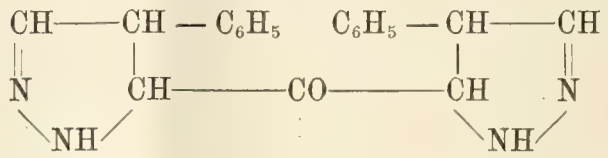
(6) Pechmann, Berichte *28*-861; *32*-2292; *33*-3590 a 35-98. Peratoner e Azzarello Rend. Soc. chim., Roma, seduta 10 aprile 1904.

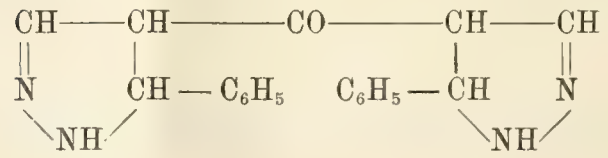
Così il monobenzalacetone potrebbe fornire due chetoni

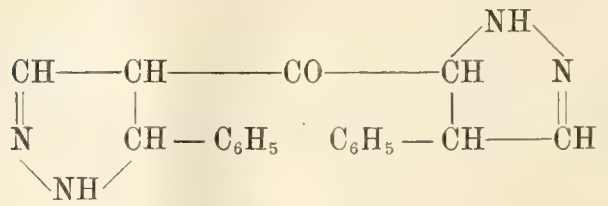
I) 

II) 

e il dibenzalacetone tre chetoni a due nuclei pirazolinici il cui comportamento meritava speciale interesse

A) 

B) 

C) 

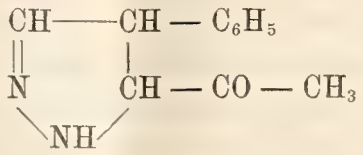
Però, per analogia a quanto ho sopra esposto per il modo in cui generalmente si saldano gli atomi di carbonio, ai prodotti delle reazioni avrebbero dovuto spettare le formule I) e A).

Dal monobenzalacetone in effetti, e come attendevo, un solo derivato pirazolinico fu ottenuto, ma da dibenzalacetone e diazometano sembra invece che si formino almeno due degli isomeri sopra cennati e con molta probabilità quello della formula A) e quello B), giacchè la genesi del terzo per ragioni di simmetria si rende assai inverosimile. Infatti mentre il prodotto di reazione grezzo, che fonde fra 170-200°, contiene una percentuale in azoto che conduce alla composizione $C_{19}H_{18}N_4O$ corrispondente al prodotto atteso, da questa sostanza grezza per lavaggi con cloroformio caldo ho ricavato come residuo insolubile poca quantità di una sostanza fusibile a 214-216° cui spetta la stessa composizione; una piccolissima quantità di un altro prodotto fondente a 174-176°, che mostra reazioni uguali ha quella fusibile a 214-216°, l'ho ottenuta ancora dal cloroformio di lavaggio.

Le grandi difficoltà incontrate nella purificazione di questo prodotto non mi invogliarono a continuarne lo studio, e mi estesi quindi principal-

mente in quello della sostanza ottenuta dal monobenzalacetone che ha tutti i caratteri di un corpo unico. Ad essa per tutte le ragioni di analogia spetta la formula I), che è quella di una 4-fenil 5(3)-acetilpirazolina, formula che viene avvalorata dalla ossidazione del prodotto, il quale si trasforma, sebbene con misero rendimento, nell'acido 4-fenilpirazol 5(3)-carbonico di Knorr [1] e Pechmann [2].

4-fenil 5(3)-acetilpirazolina



Ad una soluzione eterea di diazometano (da 8 cc. di nitrosometilcarbammatoetilico) si aggiungono 4 gr. di benzalacetone sciolto in poco etere; dopo circa 12 ore, svaporando il solvente si ottiene una sostanza bianca cristallina che può depurarsi bene per ripetute cristallizzazioni dall'alcool. Dalla quantità suddetta di benzalacetone si ottiene all'incirca 3 grammi di prodotto di addizione puro.

L'analisi conduce alla formula di una fenilacetilpirazolina:

I. Gr 0,2011 di sostanza diedero gr. 0,5160 di CO_2 e gr. 0,1168 di H_2O
II. Gr 0,2666 » » cc. 34,3 di azoto a 20° e 763 mm.

Su 100 parti:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{11}H_{12}N_2O$
Carbonio	69,97	—	70,21
Idrogeno	6,45	—	6,38
Azoto	—	14,76	14,89

La fenilacetilpirazolina cristallizza dall'alcool in aghi bianchi che all'aria si colorano leggermente in rosa; è solubile in cloroformio, alcool, etere, acetone e benzolo, poco solubile in ligroina ed acqua. Fonde a 105-106° ed a più elevata temperatura si decompone con sviluppo di gas. Ha reazione neutra, riduce istantaneamente la soluzione alcalina di permanganato potassico e con gli acidi concentrati dà delle colorazioni rosse molto simili a quelle che i derivati non ossigenati dell'1-fenilpirazolina ed eccezionalmente qualche pirazolone danno con i mezzi di ossidazione [3]. Sciogliendo una traccia di sostanza in una goccia di acido solforico concentrato, dopo un poco comparisce una colorazione rosso fucsina che passa al violetto mentre i bordi si colorano in rosso con frangie gialle ed infine passa a rosso intenso

(1) Berichte *28*-700.

(2) Berichte *33*-3596.

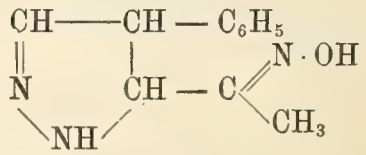
(3) Knorr, Berichte *26*-100; Silberstein, C. Bl. 1900, 2, 654; Trener, C. Bl. 1901, 1, 557.

con bordi gialli. Con acido cloridrico o nitrico concentrati dà colorazione rosso-arancio e con acido acetico glaciale colorazione giallo-verdina. Con acido picrico in soluzione alcoolica si resinifica completamente.

In soluzione alcoolica in presenza di poca acqua dà con acido cloroplatinico precipitato rosso-arancio, con cloruromercurico e soluzione ammoniacale di nitrato di argento precipitati gialli. Escludendo l'acqua si ha colorazione rispettivamente rosso-arancio e gialla. Il precipitato ottenuto con nitrato di argento è alterabile, quelli ottenuti con acido cloroplatinico e cloruro mercurico non hanno composizione definita e anch'essi a poco a poco si alterano. Diverse analisi di questi precipitati non mi condussero ad alcun risultato e sono anzi da esse indotto a ritenere che la fenilacetilpirazolina, mentre dà dei composti con i sali metallici, contemporaneamente subisce una ossidazione più o meno profonda. Un campione di sale ottenuto con l'acido cloroplatinico quando era appena preparato, fondeva poco nettamente intorno a 195°. Dopo un paio di giorni divenne bruno ed il punto di fusione s'innalzò a circa 215°.

Per dimostrare la natura acetonica del prodotto ne ho preparato l'ossima.

4-fenil 5(3)-acetilpirazolinossima



Una soluzione alcoolica di fenilacetilpirazolina (1 mol.) e di cloridrato d'idrossilamina (1 mol.) si fa bollire a ricadere per 3-4 ore, previa neutralizzazione con la quantità richiesta di carbonato sodico sciolto in poca acqua. Per aggiunta di acqua quindi si separa l'ossima in cristallini bianchi lucenti allo stato di purezza.

Gr. 0,1287 di sostanza diedero cc. 23,2 di azoto a 20° e 761 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_{13}N_3O$
Azoto %	20,64	20,68

La fenilacetilpirazolinossima si presenta in minutissimi cristalli splendenti, fusibili a 181-182°, e che a più elevata temperatura si decompongono con sviluppo di gas. È solubile in alcool, etere ed acetone, insolubile in acqua. Con acido solforico concentrato dà colorazione violetto-rosa con bordi gialli che poi passa al rosso-arancio.

Fatta bollire con acido cloridrico diluito, neutralizzando il liquido resinoso formatosi e distillando nel vuoto, si ottiene un liquido contenente idrossilamina che si riconosce alla riduzione del liquido di Fehling a freddo ed alla colorazione rosso fucsina che dà con nitroprussiato sodico (1).

(1) Gazzetta, *23*, 2, 102.

Ossidazione della 4-fenil 5(3)acetilpirazolina.

Gr. 4 di sostanza sciolta in 50 cc. di cloroformio venne dapprima trasformata in derivato pirazolico versandovi poco a poco gr. 3-4 di bromo pure sciolto in cloroformio. Dopo evaporazione spontanea del solvente restò una sostanza vischiosa bruna che lavai con soda e che ossidai ulteriormente riscaldandola in corrente di anidride carbonica con 500 cc. di soluzione al 10 °/₀₀ di permanganato potassico sino a scomparizione del colore di quest'ultimo. Quindi filtrai, evaporai il liquido sino a ridurlo a 30 cc. circa e precipitai con 2 cc. di acido cloridrico concentrato. Il precipitato dopo due cristallizzazioni da acido cloridrico diluito, si ridusse a qualche centigrammo e si presentava in squamette bianche fusibili nettamente a 252-254° con decomposizione e che riscaldate un po' al disopra del punto di fusione diedero un liquido giallognolo che per raffreddamento solidificava per ritornare a fondere a 222-225°. Questi caratteri sono quelli descritti da Knorr (¹) e Pechmann (²) per l'acido 4-fenilpirazol-5(3)-carbonico con la quale sostanza il prodotto da me ottenuto è da ritenersi identico.

Chetone fenilpirazolinico $C_6H_5 — C_3H_4N_2 — CO — C_3H_4N_2 — C_6H_5$.

Gr. 4 di dibenzalacetone, sciolto nella quantità necessaria di etere assoluto, si mescola ad una soluzione eterea di diazometano (da 12 cc. di nitrosometilcarbammatoetilico). Dopo 24 ore circa la reazione è finita ed il prodotto di reazione si è completamente depositato sotto forma di cristalli gialli che, separati dal liquido etereo contenente eccesso di diazoidrocarburo, si fanno bollire prolungatamente con etere per liberarli da tracce di dibenzalacetone che possono contenere. Il rendimento in prodotto grezzo è teorico. È solubile in acido acetico, poco solubile in cloroformio, alcool ed acetone, difficilmente solubile in etere, ligroina, benzolo ed acqua.

Non fonde nettamente osservandosi un principio di fusione a 170° circa e terminando la liquefazione a 200°. Mi fu impossibile cristallizzarlo; fatto bollire con cloroformio, in massima parte si sciolse: il residuo colorato in giallo fondeva a 214-216°, dal cloroformio si separò dopo tempo una piccolissima quantità di una sostanza gialla cristallina fusibile a 174-176°. Ciò mi fece sospettare che il prodotto di reazione fosse un miscuglio d'isomeri; infatti avendo sottoposto ad analisi tanto quello grezzo fondente fra 170-200° quanto la porzione fusibile a 214-216°, ottenuta per lavaggi con cloroformio, ebbi gli stessi risultati:

(¹) Loc. cit.
(²) Loc. cit.

I. Gr. 0,1410 di sost. grezza diedero cc. 21,5 di azoto a 22° e 760 mm.
II. Gr. 0,1121 di sost. PF 214-116° diedero cc. 17,1 di azoto a 21° e 758 mm.

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{19}H_{18}N_4O$
Azoto %	17,27	17,31	17,61

Ogni tentativo per arrivare ad isolare una quantità di sostanza pura bastevole per espletarne lo studio riuscì vano.

Tanto il prodotto grezzo che le porzioni fusibili a 174-176° e 214-216° hanno reazione neutra, con acido solforico concentrato dànno colorazione gialla che passa a rosso-aranciato, riducono istantaneamente la soluzione alcalina di permanganato potassico e dànno precipitati giallo-rossastri con acido cloroplatinico, cloruro mercurico e soluzione ammoniacale di nitrato d'argento.

Però per analogia con quanto ho osservato sopra per il monobenzalacetone, mi sembra essere fuori dubbio che la reazione descritta sia avvenuta nel modo indicato al principio di questa Nota e che il prodotto grezzo costituito da due isomeri sia da considerarsi come un chetone con due nuclei pirazolinici.

Chimica. — *Sull'ossido superiore del Nichelio* [1]. Nota di I. Bellucci ed E. Clavari, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

Nulla di preciso risulta dalla letteratura chimica in riguardo all'ossido superiore del nichelio. La generalità dei trattati ammette che esso sia rappresentato dall'ossido Ni^2O^3, nel mentre talora accenna molto vagamente alla possibile esistenza di un ossido o di ossidi ancor più elevati. Manca invero un lavoro sistematico, coordinatore delle cognizioni esistenti e specialmente diretto a risolvere tale questione che si affaccia doppiamente importante, perchè dalla esatta conoscenza della forma superiore di ossidazione alla quale può giungere il nichelio, può possibilmente dedursene qualche criterio in pro od in contra alla nuova posizione che oggidì si vuol fare occupare a questo elemento nell'ottavo gruppo del sistema periodico.

Non è d'uopo qui certamente che noi ci fermiamo a considerare tale posizione controversa del nichelio: essa senza dubbio costituisce per il sistema periodico un grave problema da risolversi. Quasi tutti i chimici che si sono recentemente occupati delle determinazioni dei pesi atomici del nichelio e del cobalto, si sono trovati concordi nell'attribuire al nichelio un peso atomico inferiore a quello del cobalto e l'ultimo Berichte della Commissione tedesca dei pesi atomici dà per il cobalto 59,0 e per il nichelio 58,7. Da ciò l'inversione nella posizione relativa occupata fin qui nell'VIII gruppo da questi due metalli, con turbamento di tutta quella mi-

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.

rabile gradazione che si riscontrava nelle proprietà fisiche e chimiche di questi due elementi, in rapporto sia con quelli eterologhi che con quelli omologhi.

Senza confortarsi nell'opinione di Krüss e Schmidt (1) ed anche di Remmler (2), i quali, al contrario di Winkler (3), sostengono che tanto il nichelio che il cobalto fino ad oggi presi in esame abbiano contenuto delle impurezze finora a noi non rivelate (ed in favore di ciò parlerebbero veramente diversi fatti sperimentali), è da augurarsi che tali determinazioni di peso atomico siano ripetute, ponendo nuove ed ancor più scrupolose cure nella difficile purificazione del materiale d'analisi.

Attratti da questo interessante problema, noi abbiamo eseguito un'estesa serie di ricerche dirette ad accertarsi quale sia realmente la forma superiore di ossidazione alla quale può giungere il nichelio, intorno alla quale esistevano, come si è detto, notizie confuse e contradittorie, in contrasto con le ricerche accurate che sono state invece eseguite in proposito per il cobalto.

Per la ristrettezza dello spazio che ci è qui concesso noi dobbiamo limitarci soltanto a riassumere per sommi capi le conclusioni di queste nostre ricerche, che presto e altrove saranno pubblicate per esteso. In base a tali ricerche, come si vedrà più oltre, possiamo principalmente affermare i seguenti due fatti:

1°) che l'ossido superiore del nichelio è rappresentato dal biossido NiO^2;

2°) che tutto l'insieme delle esperienze porta ad escludere l'esistenza dell'ossido Ni^2O^3, fino ad oggi ammesso da tutti gli autori, e descritto in tutti i trattati come tipo di sesquiossido.

Ne deriva da ciò che gli ossidi del nichelio (facendo astrazione dai possibili tipi salini) sono soltanto rappresentati dal protossido NiO e dal biossido NiO^2, e rimane ancora da dimostrarsi la forma trivalente del nichelio, oggidì unicamente poggiata sull'esistenza effimera dell'Ni^2O^3.

A maggior chiarezza crediamo opportuno anzitutto di dare un rapidissimo cenno su quanto finora si conosce intorno agli ossidi del nichelio superiori alla forma NiO e dei quali fino ad oggi si è ammessa l'esistenza.

Parte storica.

Ni^8O^9, aq.

È stato ottenuto per riscaldamento del carbonato basico a 300° (Rose) (4)

Ni^3O^4

(1) Berichte *22*, 11; 2026 (1889).
(2) Zeitschr. anorg. Chemie, *2*, 221 (1894).
(3) Ibid., *17*, 236 (1898).
(4) Poggend. Annal., *84*, 571.

1°) conducendo ossigeno umido sul cloruro nicheloso scaldato a 350°-440° (Baubigny) (1);

2°) scaldando l'Ni^2O^3 in corrente di idrogeno a 190° (Moissan) (2);

3°) fondendo il nichelio polveroso con biossido di sodio, al rosso (Dudley) (3).

Ni^2O^3.

1°) riscaldando cautamente il nitrato nicheloso, polverato, fino a debole arroventamento e fino a che la massa agitata è divenuta omogenea e più non svolge vapori rossi (Berzelius (4), Vorster (5));

2°) per debole riscaldamento del clorato (Wächter) (6) o del carbonato all'aria (Proust);

3°) per fusione del cloruro nicheloso con clorato potassico (Schulze) (7).

Secondo i dati analitici di questi autori, si deduce che tale ossido presenta generalmente una composizione approssimativa a quella dell'Ni^2O^3 e contiene meno ossigeno di quello che si calcola per tale formola.

Idrati dell' Ni^2O^3.

$Ni^2O^3, 2H^2O$: per elettrolisi di una soluzione alcalina di tartrato di nichelio e potassio. Si depone all'anodo come strato nero splendente: seccato nel vuoto possiede la composizione $Ni^2O^3, 2H^2O$, con un contenuto minore di ossigeno. (Venne effettuata la sola determinazione del nichelio). (Wernicke) (8).

Ni^2O^3, xH^2O: l'idrato nicheloso precipitato di fresco, contenente ancora alcali libero, posto in atmosfera di SO^2 mescolata ad aria ed agitato, viene ossidato ad idrato nichelico, con ozonizzazione dell'aria (Wicke) (9).

Numerosi sperimentatori si sono poi occupati dell'azione che esercitano le soluzioni di ipoclorito, ipobromito e di bromo in presenza di alcali sovra le soluzioni nichelose. Esistono in proposito, come qui sotto si vedrà, notizie molto vaghe e discordanti.

(1) Compt. Rend., *87*, 1082 (1880).
(2) Annal. de chim. et phys. [5], *21*, 199.
(3) Americ. Chemic. Soc., *18*, 901 (1896).
(4) Schw. I., *32*, 156.
(5) Dissertation. Göttingen, 1861.
(6) Journ. für prakt. Chem., *30*, 327.
(7) Journ. für prakt. Chem. [2], *21*, 407.
(8) Poggend. Annalen; *141*, 122 (1870).
(9) Zeitschr. Chemie, *8*, 86 (1865).

Ossidazioni con ipocloriti.

1°. I precipitati che si ottengono dalle soluzioni nichelose, a mezzo dell'ipoclorito di sodio, scompongono l'eccesso di questo svolgendo ossigeno e cloro (Winkelblech) (1).

2°. Mescolando una soluzione nichelosa con acetato ed ipoclorito di sodio e riscaldando all'ebollizione si separa un perossido di nichelio, bleu quasi nero (Popp) (2).

3°. Il perossido di nichelio con eccesso di $NaOCl$ viene trasformato a temperatura ordinaria nell'ossido superiore Ni^4O^7, svolgendo ossigeno. Riscaldando il miscuglio, tale ossido viene di nuovo ridotto ad Ni^2O^3, e torna a riformarsi l'Ni^4O^7 aggiungendo di nuovo l'$NaOCl$ (Wicke) (3).

4°. Il miscuglio delle soluzioni cobaltose e nichelose, riscaldato alla ebollizione con $NaOCl + NaOH$, porta alla formazione dei relativi sesquiossidi (Fleischer) (4).

5°. Per azione di $NaOH$ e di un eccesso di $NaOCl$ le soluzioni nichelose, come le cobaltose, danno l'ossido Ni^3O^5, il quale, riscaldato alla ebollizione, insieme al liquido precipitante, si decompone senza formare ossidi inferiori stabili, per quanto sia probabile che la formazione dell'Ni^2O^3 sia una fase del processo. L'Ni^3O^5 si decompone anche durante i lavaggi. Essiccato su acido solforico, perde notevolmente ossigeno e si riduce ad Ni^8O^{11}, $9H^2O$ (Bayley) (5).

6°. L'ossido nero di nichelio, ottenuto con ipoclorito e potassa, risponde esattamente alla formola Ni^2O^3, tanto che può dosarsi volumetricamente il nichelio in base all'ossigeno attivo di quest'ossido (Carnot) (6).

7°. L'ossido di nichelio ottenuto con ipoclorito e potassa è sempre l'Ni^2O^3 (Schröder) (7).

Ossidazioni con bromo.

1°. Per azione di bromo e potassa tanto le soluzioni cobaltose che nichelose portano rispettivamente a Co^2O^3 ed Ni^2O^3 (Donath) (8).

2°. Con bromo e potassa si giunge esattamente ad Ni^2O^3 (Carnot, l. c.).

3°. Aggiungendo alle soluzioni nichelose prima bromo e poi potassa, si ha sempre Ni^2O^3 (Schröder, l. c.).

(1) Annalen der Pharmacie, *13*, 253 (1835).
(2) Annalen der Pharmacie, *131*, 363 (1864).
(3) Zeitschr. Chemie, *8*, 303 (1865).
(4) Journ. prakt. Chemie [2], *2*, 48 (1870).
(5) Chemic. News, *39*, 81 (1879).
(6) Compt. Rend., *108*, 610 (1889).
(7) Chem. Centralblatt, I, 931 (1890).
(8) Berichte *12*, 1868 (1879).

4°. Per azione di bromo e carbonato di sodio sulle soluzioni nichelose si ottengono risultati diversi a seconda che l'operazione si fa procedere rapidamente o lentamente. In certe condizioni possono ottenersi anche ossidi più elevati dell' Ni^3O^5, per quanto non si riuscì ad ottenere il biossido NiO^2.

Non è possibile di utilizzare l'ossigeno attivo di tali ossidi come base stabile di una determinazione volumetrica del nichelio (Campbell e Trowbridge) (1).

Ossidazioni con ipobromiti.

Per azione di ipobromito e potassa sulle soluzioni nichelose si giunge sempre ad Ni^2O^3 (Schröder, l. c.).

NiO^2 (?).

Riscaldando al forno elettrico un miscuglio intimo di Ni^2O^3 e di barite anidra si ottiene una massa fusa grigia, dalla quale con una serie di lavaggi e di levigazioni con acqua e poi con alcool si riesce ad isolare dei piccoli cristalli scuri, brillanti, decomponibili lentamente anche con l'acqua a freddo. L'analisi di questo composto ha portato alla formola $2NiO^2$, BaO che parlerebbe in favore dell'esistenza del biossido di nichelio (Dufeau) (2).

Come può rilevarsi da questo rapido sguardo storico, le notizie che si hanno intorno all'ossido superiore del nichelio sono piene di contradizioni, e tutto giustificava l'intraprendere in proposito delle ricerche sistematiche e di indole generale.

Parte sperimentale

Era naturale che i tentativi diretti ad indagare quale fosse il grado di ossidazione superiore al quale può giungere il nichelio, dovevano svolgersi preferibilmente per via umida e talora anche a temperature inferiori alla normale. Difatti le ossidazioni furono quasi tutte da noi compiute per via umida, a partire dal solfato nicheloso, puro, cristallizzato, ed effettuate con svariati mezzi di ossidazione (persolfati, ipocloriti, ipobromiti, bromo, cloro elettrolitico), adoperati in quantità relative variabili, in varie condizioni di diluizione acquosa e di temperatura, ed avendo cura costante che permanesse sempre una decisa reazione alcalina (per KHO o per CO^3K^2 a seconda dei casi).

Una speciale serie di esperienze ci ha dimostrato che l'ossido superiore del nichelio qualora si essicchi, o all'aria o sovra disidratanti, perde notevolmente ossigeno. Da qui la necessità da parte nostra di prescindere, nella

(1) Journ. Analitic. and Applic. Chem., *7*, 301 (1903).

(2) Compt. Rend., *123*, 495 (1896).

generalità delle esperienze, dal grado maggiore o minore di idratazione che può conservare quest'ossido ridotto allo stato di secchezza, e, tralasciando questa che era per lo scopo del nostro lavoro una questione del tutto secondaria, di stabilire unicamente il rapporto tra il nichelio e l'ossigeno nei varî idrati nichelici appena lavati e tuttora allo stato umido.

La parte analitica consisteva adunque in dosaggi di nichelio e di ossigeno attivo. Appena che l'idrato nichelico era ben lavato e raccolto su filtro, se ne prelevava una piccola quantità qualsiasi (corrispondentemente non superiore a gr. 0,5 di nichelio), e vi si dosava prima iodometricamente l'ossigeno attivo e quindi nella stessa quantità il nichelio, precipitandolo allo stato di idrato e riducendolo a metallo in corrente di idrogeno. Il nichelio metallico ridotto veniva sempre lisciviato con acqua calda per asportare completamente le tracce di alcali; quindi nuovamente sottoposto alla corrente di idrogeno fino a costanza di peso.

In molti altri casi fu trovato più conveniente e rapido partire da una soluzione di solfato nicheloso, di cui era noto con ogni rigore il titolo in nichelio. Di tale soluzione nichelosa veniva adoperato un numero conosciuto di cmc., se ne precipitava con i varî ossidanti l'idrato nichelico, raccogliendo questo quantitativamente su filtro: si lavava accuratamente e quindi, insieme al filtro, si sottoponeva al dosaggio iodometrico dell'ossigeno attivo. Rapidamente così veniva stabilito il rapporto tra l'ossigeno attivo ed il nichelio.

Qualunque si seguisse di queste due vie, egualmente sicure dal lato del rigore sperimentale, si aveva dunque, come risultato finale, il rapporto tra il nichelio metallico puro e l'ossigeno attivo. Aggiungendo a quest'ultimo l'ossigeno che si calcolava come combinato con il nichelio trovato, allo stato di ossidulo, si aveva la quantità totale di ossigeno nella porzione di ossido analizzata [1].

Con i varî ossidanti adoperati si ebbero risultati diversi, a seconda specialmente delle condizioni di temperatura a cui si sperimentò. Riportiamo qui sotto i limiti estremi entro cui oscillano i valori raggiunti dall'ossigeno nelle singole ossidazioni, ponendo il Ni = 10.

Ossidante	A caldo	A temper. ordinaria	A 0°
Persolfato di K	14,50-14,80	13,60-14,60	16,40-16,45
Ipoclorito di K	14,80-15-80	15,60-15,70	17,56-17,91
Bromo	15,40-17,09	16,38-17,46	18,28-19,07
Ipobromito di K . . .	14,70-17,00	16,40-16,80	—
Cloro elettrolitico . . .	—	15,20-15,60	—

[1] Nei casi in cui si dovettero analizzare idrati nichelici essiccati, per la determinazione dell'ossigeno attivo si ricorse al metodo iodometrico Bunsen, che dette sempre risultati concordanti con le determinazioni volumetriche dell'ossigeno, eseguite arroventando l'idrato nichelico in corrente di CO^2 (dal CO^3Mn) e raccogliendo l'ossigeno in azotometro Schiff, a potassa.

In base a questi risultati ed a quelli generali del nostro lavoro, possiamo affermare:

1°. Tanto a caldo che a temperatura ordinaria lo stesso ossidante dà pressochè i medesimi rapporti Ni/O; alla temperatura di 0°, questi però si elevano notevolmente. Il grado di ossidazione che si raggiunge è quindi, a parità delle altre condizioni, in funzione della temperatura alla quale si eseguisce l'ossidazione.

2°. Sul grado dell'ossidazione, oltre che la natura dell'ossidante, influisce notevolmente la celerità con cui si compiono le operazioni inerenti all'ossidazione. I rapporti più bassi sono stati ottenuti allorchè il precipitato si mantenne a lungo in contatto con l'eccesso dell'ossidante; così nell'ossidazioni con persolfato, a temperatura ordinaria, per le quali vennero eseguiti lenti lavaggi per decantazione.

3°. Nessuno degli ossidanti sperimentati ha portato alla formazione dell' Ni^2O^3. I rapporti che si avvicinano a quello che si calcola per Ni^2O^3 (Ni/O = 10/15) non sono da considerarsi che come retrocessioni progredienti di una forma di ossidazione superiore.

4°. Il massimo rapporto Ni/O cui noi siamo pervenuti è di 10/19,07, vicinissimo come vedesi al rapporto 10/20, quale si calcola per il biossido NiO^2. È stato ottenuto per azione del bromo, in presenza di un eccesso di CO^3K^2, eseguendo tutte le operazioni alla temperatura del ghiaccio fondente ed i lavaggi con soluzione concentrata di CO^3K^2. Questo elevato grado di ossidazione e tutta la serie delle ossidazioni con bromo, a bassa temperatura, rivelano l'esistenza del biossido NiO^2, finora unicamente poggiata sull'interpretazione che Dufeau (loc. cit.) ha creduto di dare ai suoi dinicheliti, ottenuti alla temperatura del forno elettrico.

5°. Il biossido di nichelio si presenta con una stabilità limitatissima; perde molto facilmente ossigeno e più o meno a seconda delle condizioni. È però perfettamente irrazionale attribuire ad ognuno dei rapporti Ni/O, che possono risultare casualmente all'analisi, una possibile formola di ossido, come da taluni si è fatto sin qui (es. Ni^3O^5, Ni^4O^7, ecc).

6°. Il biossido di nichelio perdendo ossigeno non si arresta alla forma Ni^2O^3, che pur dovrebbe costituire un punto di sosta relativamente più stabile. Essiccandosi (all'aria, su $CaCl^2$, a 100°) passa *sempre* a rapporti inferiori che si aggirano vicini al Ni/O = 10/14,0 (corrisponderebbe a $2NiO^2$, 3NiO) ed anche in altri casi a rapporti inferiori (10/13,0).

7°. L'ossido superiore del nichelio deve quindi ritenersi rappresentato dal biossido, a somiglianza dei suoi antichi omologhi, palladio e platino. L'esistenza dell' Ni^2O^3 non si rivela in alcun caso. L' Ni^2O^3 che si descrive come ottenuto per via secca (vedi parte storica), per riscaldamento cioè del nitrato, clorato, ecc., contiene sempre quantità di ossigeno notevolmente inferiori al rapporto che si calcola per Ni^2O^3. Le numerose prove che noi

abbiamo ripetuto in proposito ci hanno logicamente dimostrato che riescono vani i tentativi diretti ad ottenere per via secca un ossido superiore così poco stabile, il quale soltanto per essiccamento all'aria si riduce sotto al rapporto Ni^2/O^3.

8°. Per prove di confronto eseguite infine con l'ossido cobaltico Co^2O^3, xH^2O (ottenuto da una soluzione cobaltosa a caldo con $K^2S^2O^8$) ci è risultato che questo, anche essiccato a 100° mantiene invece perfettamente inalterato il suo grado di ossidazione. Inoltre un ossido di cobalto (ottenuto, come Hüttner (1), con I + KHO) avente allo stato umido un grado di ossidazione $Co/O = 10/17,8$, essiccandosi si è stabilmente ed esattamente arrestato al rapporto Co^2O^3.

Per tutto ciò adunque il nichelio si discosta grandemente dal cobalto che ha forme trivalenti nettamente sviluppate, tra le quali molto notevoli gli allumi. Non è da escludersi in senso assoluto che un ossido Ni^2O^3 possa talora casualmente ottenersi. In certe speciali condizioni ad es., si ottiene apparentemente anche l'ossido Pt^2O^3 che Dudley (2) aveva creduto un sesquiossido di platino e che Wöhler (3) recentemente ha dimostrato non essere altro che un miscuglio dei due ossidi PtO^2 e PtO. Ma tanto l'Ni^2O^3, qualora si riuscisse ad ottenerlo, che l'Ni^3O^4, il quale, per quanto si conosce, non mostra analogia con l'Fe^3O^4, devono riguardarsi come si riguardano ad es. il Pb^2O^3, il Pb^3O^4, come formati cioè dalla varia combinazione del biossido NiO^2 con il protossido NiO. All'infuori dell'ossido nessun composto si conosce oggidì per il nichelio, il quale appartenga ad una forma superiore alla NiX'_2, ed anche i tentativi recentissimi eseguiti in proposito dal Tubandt (4), non hanno certamente condotto ad alcun risultato sicuro e veramente attendibile.

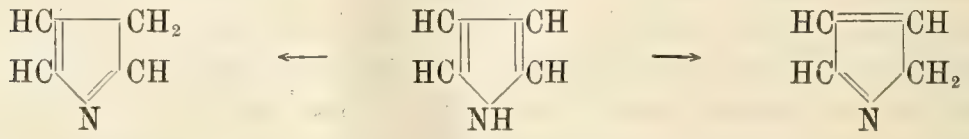
Nell'apprezzamento delle forme di ossidazione del nichelio si è stati sempre e si vuole essere tuttora influenzati dalle analogie che tale metallo presenta con il cobalto, specialmente sotto riguardi fisici. Nichelio e cobalto si rinvengono poi quasi sempre uniti in natura: costituiscono alcune specie minerali isomorfe [così ad es. gli arseniati $(AsO^4)^2Ni^3$, $8H^2O$ ed $(AsO^4)^2Co^3$, $8H^2O$], ma questo isomorfismo ha lo stesso valore che può avere ad es. quello che manifesta la Bunsenite NiO, da un lato con il Periclasio MgO e dall'altro con la Manganosite MnO. Da esso non può trarsi alcuna deduzione per ammettere forzatamente un'analogia completa nelle forme superiori di ossidazione del nichelio e del cobalto.

(1) Zeitschr. anorg. Chem., *27*, 109.
(2) Americ. Chemic. Journ., *28*, 59 (1902).
(3) Zeitschr. anorg. Chem., *40*, 453 (1904).
(4) Zeitschr. anorg. Chem., *45*, 73 (1905).

L'insieme delle nostre esperienze fa concludere che al nichelio spettino soltanto i due tipi di ossidi NiO ed NiO^2 (non considerando i tipi salini), di modo che esso resta più che mai ad occupare con diritto quel posto che finora ha avuto sopra al palladio ed al platino, resistendo tenacemente alle sfavorevoli determinazioni del suo peso atomico.

Chimica. — *Trasformazione dei pirroli in derivati del pirazolo* (1). Nota di V. Castellana, presentata dal Corrispondente A. Angeli.

Il cloruro di diazobenzolo agisce sui pirroli e sugli indoli per dare origine a sostanze che venivano riguardate come azocomposti; ma il fatto che i pirroli e gli indoli possono reagire nelle forme tautomere (2) provenienti dalla migrazione dell'idrogeno imminico secondo gli schemi:



ha reso probabile, come per il primo ammise Bamberger (3) ed in seguito ha dimostrato Plancher (4) che la maggior parte di questi prodotti siano da considerarsi come idrazocomposti.

Era quindi da aspettarsi che il benzolazopirrolo, come fa il nitrosopirrolo, reagisse con l'idrossilammina per dare prodotti che derivano dall'idrolisi dell'anello pirrolico.

Allo scopo di portare un nuovo contributo alla conoscenza di questi interessanti composti, e per confermare la superiore veduta, dietro invito del prof. Angeli, ho studiato l'azione dell' idrossilammina sul benzolazo-$\alpha\alpha'$-dimetilpirrolo di O. Fischer e Hepp (5); e, sebbene le mie esperienze siano incomplete, tuttavia giudico opportuno fare un cenno sopra alcuni risultati cui sono pervenuto.

Azione dell'idrossilammina sul benzolazo-$\alpha\alpha'$-dimetilpirrolo.

Alla soluzione alcolica del monoazo-$\alpha\alpha'$-dimetilpirrolo, preparato seguendo le indicazioni di O. Fischer ed Hepp, venne aggiunto un forte eccesso di

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università di Palermo.

(2) Angeli, Rend. Acc. dei Lincei, 1° sem. 1899, 218.

(3) Liebig. Ann. 305 (299).

(4) Gazz. Chim. it. 1902 (450).

(5) Berichte, 19 (2251).

cloridrato d'idrossilammina e di soda caustica, e si pose a ricadere per alcune ore a b. m. sino a che un po' del liquido versato in acqua non intorbidava quasi più. Distillato l'alcool, si trattò con acqua e si filtrò per separare l'idrazocomposto rimasto inalterato.

Acidificando con acido acetico, dal filtrato si separa una sostanza gialla che cristallizzata dal benzolo si presenta in minuti aghi che fondono a 175°.
Gr. 0,1930 di sostanza diedero gr. 0,4726 di CO_2 e gr. 0,1140 di H_2O.
Gr. 0,1924 dettero cmc. 32,7 di azoto a 747 mm. ed a 21°.
Gr. 0,1824 fornirono cmc. 31 di azoto a 750 mm. ed a 22°.

In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{12}H_{13}N_3O$
C	66,78		66,97
H	6,56		6,05
N	19,40	, 19,41	19,53

La sostanza fornisce un *monobenzoilderivato*, che facilmente si prepara seguendo il metodo di Baumann e Schotten.

Al prodotto sciolto in soluzione di idrato sodico mantenuto freddo, si aggiunse, goccia a goccia, agitando, del cloruro di benzoile fino a persistenza del suo odore.

Si ottenne così una sostanza che fu lavata con soluzione diluita di soda caustica e con acqua.

Il prodotto secco, fu cristallizzato dall'etere petrolico dal quale si separa in cristalli gialli che fondono a 156°.

All'analisi si ebbero numeri concordanti con la formola:

$$C_{19}H_{17}N_3O_2$$

Gr. 0,3162 di sostanza diedero cmc. 36,5 di azoto a 749 mm. ed a 22°.

	Trovato %	Calcolato
N	13,16	13,16

Per azione invece dell'acido solforico diluito perde idrossilammina e dà un *chetone*.

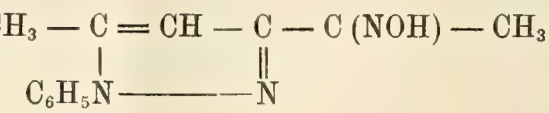
Mettendo a bollire per 20-30 minuti il prodotto primitivo con acido solforico al 25 %, per raffreddamento si separa una sostanza rosso-scura, che, cristallizzata dall'etere petrolico, in presenza di carbone animale, si presenta in lunghi aghi quasi bianchi che fondono a 90°.
Gr. 0,1994 di sostanza fornirono cmc. 24,5 di azoto a 749 mm. ed a 22°.

	Trovato %	Calcolato
N	14,01	14,00

Sciolto in alcool metilico, esente d'acetone, dà iodoformio e *per azione dell'idrossilammina si riottiene l'ossima.*

Il prodotto di azione dell'idrossilammina sul benzolazopirrolo è dunque una mono-ossima; e siccome il chetone cui dà origine fornisce la reazione dei pirazoli di Knorr, la sua struttura con tutta probabilità sarà rappresentata dalla formula:

da cui per la sostanza primitiva segue l'altra:



che dà completamente ragione di tutto il suo comportamento.

L'idrossilammina reagisce quindi sul cosidetto azodimetilpirrolo come sopra i pirroli e nitrosopirroli, solamente invece di ottenersi diossima ovvero triossima, si perviene alla monossima di un derivato del pirazolo.

Chimica. — *Azione dell'idrossilammina sull'etere dimetil-piron-dicarbonico* [1] Nota di F. Carlo Palazzo, presentata dal Socio A. Borzì.

Fallito il tentativo di giungere agli eteri del composto $C_7H_9O_4N$ impiegando α-alchil-idrossilammine [2], rimaneva tuttavia indecisa la questione fondamentale, se questo composto contenesse, oppur no, un residuo ossimidico.

Un risultato decisivo in questo senso ebbero altre esperienze, di natura sintetica. Esse non lasciano alcun dubbio sulla struttura da assegnarsi al prodotto $C_7H_9O_4N$ ed oltre a ciò chiariscono il singolare comportamento dell'etere dimetil-piron-dicarbonico nella reazione con l'idrossilammina.

Nella presente Nota discuto, riassumendoli, i risultati di tali ricerche; in altre Note successive saranno descritte le esperienze eseguite in proposito.

Il concetto che mi guidò nei tentativi di sintesi, scaturì dalle considerazioni che seguono.

(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto chimico di Palermo.

(2) Vedi la Nota precedente, dello stesso titolo, pag. 156.

Fra le diverse formule che in una precedente Nota [1] vennero prese in esame per la struttura del prodotto $C_7H_9O_4N$, fu prescelta allora la formula seguente:

$$\begin{array}{l} H_3C\,.\,C - O \\ \qquad\quad \| \qquad\; | \\ H_5C_2OOC\,.\,C - C = NOH \end{array}$$

E ciò: in primo luogo, perchè la facilità con cui la sostanza viene distrutta dagli acidi faceva preferire un nucleo non azotato a 4 atomi, certamente più labile di uno azotato a 5 atomi; secondariamente, perchè, ammessa per l'etere pironico una costituzione dissimetrica, la superiore formula permetteva di chiarire la genesi del composto azotato in maniera ben semplice, e sopratutto senza avere da invocare idrolisi di sorta.

Dimostratasi intanto erronea la supposizione che all'etere dimetil-pirondicarbonico potesse spettare la cennata struttura dissimetrica [2], era necessario immaginare nella reazione di esso con l'idrossilammina delle idrolisi quali che fossero. Un semplice esame del comportamento dell'etere pironico nell'idrolisi per alcali mi fornì allora il punto di partenza per le esperienze sintetiche in parola.

Conrad e Guthzeit avendo studiato quantitativamente la scissione di questo etere con idrato di bario [3], vennero alla conclusione che essa deve intendersi avvenuta secondo 2 diversi schemi:

$$\text{(I)}\quad \begin{array}{l} H_3C\cdot C - O \;\vdots\; C\cdot CH_3 \\ \cdots\cdots\| \cdots\cdots \vdots \cdots\cdots\| \cdots\cdots \\ Et\cdot O_2C\cdot C - CO \;\vdots\; C\cdot CO_2\,.\,Et \end{array} \qquad \text{(II)}\quad \begin{array}{l} H_3C\cdot C \;\vdots\; O \;\vdots\; C\cdot CH_3 \\ \qquad\quad \| \qquad\quad \vdots \qquad\quad \| \\ Et\cdot O_2C\cdot C \;\vdots\; CO \;\vdots\; C\cdot CO_2\cdot Et \end{array}$$

Ora nel caso dello schema II è assai probabile che le *prime* idrolisi vadano nel senso seguente:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad H\,HO \\ H_3C\cdot C - O \;\vdots\; C\cdot CH_3 \\ \qquad\quad \| \qquad\quad OH\,H \;\vdots\; \| \\ Et\cdot O_2C\cdot C - CO \;\vdots\; C\cdot CO_2\cdot Et \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} H_3C\cdot C\cdot OH \\ \qquad\quad \| \\ Et\cdot O_2C\cdot C\cdot COOH \end{array} + \begin{array}{l} HO\cdot C\cdot CH_3 \\ \qquad\quad \| \\ H\cdot C\cdot CO_2\cdot Et \end{array}$$

che cioè *dapprima* si formino una molecola di etere acetacetico ed una di etere carbossil-acetacetico (acetil-malonato acido di etile) che l'alcali idrolizza indi in vario modo.

Prendendo le mosse da questa ipotesi, studiai l'azione dell'idrossilammina sull'etere acetil-malonico: siccome da questa reazione si ottiene in realtà

(1) Gazzetta, *34*, I, 458 (1904).

(2) Cfr. il comportamento dell'etere con il bromo che venne studiato di proposito, Giornale di scienza naturali ed economiche di Palermo, vol. XXV, 207 (1905).

(3) Berichte *20*, 154 (1887).

l'identico prodotto $C_7H_9O_4N$ che dall'etere pironico, la struttura di esso risulta per questo solo fatto già chiarita. Infatti, mentre il composto in parola si può in vario modo far derivare dall'etere di Conrad e Guthzeit, dal che risultano formule di costituzione ugualmente probabili, partendo dall'acetil-malonato di etile (o etere carbossietil-acetacetico) non vi è, in base al materiale sperimentale conosciuto, che un' unica maniera d' interpretare la reazione, come subito dirò.

Poichè, com' è noto, l' idrossilammina agisce sugli eteri degli acidi, aromatici e grassi, per dare acidi idrossammici [1], si potrebbe essere indotti a vedere nella reazione dell' idrossilammina sull'etere acetil-malonico una preliminare formazione dell'acido idrossammico seguente

$$\begin{array}{c} H_3C\,.\,C - OH \\ \| \\ H_5C_2OOC\,.\,C - CO\,.\,NHOH \end{array} \quad \text{risp.} \quad \begin{array}{c} H_3C\,.\,C - OH \\ \| \\ H_5C_2OOC\,.\,C - C(OH):NOH \end{array}$$

Infatti il composto $C_7H_9O_4N$, quello che in realtà si ricava dalla reazione, potrebbe provenire dall'anidrificazione di un cosiffatto acido idrossammico ipotetico $C_7H_{11}O_5N$, per es. secondo gli schemi:

$$\begin{array}{c} H_3C\,.\,C - O \\ \| \quad\;\; \rangle NH \\ H_5C_2OOC\,.\,C - CO \end{array} \quad \text{ovvero} \quad \begin{array}{c} H_3C\,.\,C - O \\ \| \quad\;\; | \\ H_5C_2OOC\,.\,C - C = NOH \end{array}$$

Ma la reazione in parola non si può, per varie ragioni, interpretare a questo modo.

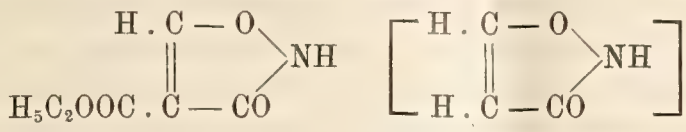
Innanzi tutto è da osservare che l'etere malonico $CH_2(COOC_2H_5)_2$, di cui l'etere carbossietil-acetacetico è il derivato mono-acetilico, si comporta con l' idrossilammina in maniera alquanto diversa dal suo omologo inferiore l'etere ossalico ed in generale dagli altri eteri carbonici. Nella reazione con l'idrossilammina, ambidue gli ossietili vengono eliminati e s' introducono due atomi di azoto, ma il composto $C_3H_6O_4N_2$, così generato, non rappresenta, siccome ritenne Hantzsch [2], l'atteso acido malon-diidrossammico $CH_2(C(OH):NOH)_2$; per varie ragioni, recentemente messe avanti da U. Schiff [3], esso deve interpretarsi invece come acido idrossam-ossim-malonico $HOOC.CH_2.C(NHOH):NOH$.

Ora, una reazione analoga non si verifica certamente sull' etere acetil-malonico, giacchè il prodotto ricavato in questo caso contiene un carbossietile intatto — ciò che risulta dal suo comportamento con gli acidi minerali, clo-

(1) Berichte *27*, I, 799 (1894); Berichte *22*, 1270 (1889).
(2) Berichte *27*, 803 (1894).
(3) Annalen der Chemie *321*, 363 (1902).

ridrico, jodidrico, solforico, e col permanganato — ed ha solamente un atomo di azoto.

Anche un altro etere del resto, l'etere dicarbossil-glutaconico, si comporta con l'idrossilammina in maniera ben diversa dagli altri eteri carbonici. Ruhemann (1) che studiò tale reazione ne ottenne (con eliminazione di etere malonico e di alcool) un prodotto $C_6H_7NO_4$ che considerò come derivato di un ipotetico « *pirossolone* ».



piroxolone ipotetico

Ma, come fece subito notare Claisen, occupato in ricerche analoghe (2), e come lo stesso autore inglese riconobbe in seguito (3), il prodotto $C_6H_7NO_4$ possiede un nucleo diversamente configurato, il nucleo, cioè, di un iso-oxazolone. Esclusa per ciò l'unione diretta del gruppo imidico al carbonile, non è possibile interpretare la prima fase della reazione come formazione di acido idrossammico.

Indipendentemente da queste considerazioni, due serie parallele di ricerche, note, sugli eteri acil-acetici, mostrano inoltre che nella reazione della idrossilammina sull'etere acetil-malonico (carbossietil-acetacetico) non può prendere origine che un derivato dell'iso-oxazolone.

Tenendo conto anzitutto delle ricerche di Claisen (4), Hantzsch (5), R. Schiff e G. Viciani (6), Uhlenhuth (7), dalle quali risulta che gli eteri acil-acetici reagiscono con l'idrossilammina fornendo degli iso-oxazoloni, si prevede un'analoga reazione per l'etere acetil-malonico, il quale, anche per il suo modo di formazione più semplice (8), è da considerarsi come un derivato dell'etere acetacetico (carbossietil-acetacetico).

Alla stessa conclusione portano le esperienze di Schott (9) sull'azione della fenilidrazina sopra gli eteri acil-malonici.

L'etere diacetil-malonico reagisce con la fenilidrazina dando luogo contemporaneamente a un derivato pirazolonico ed a β. acetil-fenilidrazide

(1) Berichte *30*, I, 1083 (1897).
(2) » *30*, II, 1480 »
(3) » *30*, II, 2031 »
(4) Berichte *24*, 140 (1891).
(5) » *24*, 497 »
(6) » *30*, I, 1159 (1897).
(7) Annalen der Chemie, *296*, 37 (1897).
(8) Da etere rame-acetacetico ed etere cloro-carbonico, Annalen der Chemie, 266, 110 (1891).
(9) Berichte *29*, II, 1985 (1896).

$CH_3 . CO . NH . NH . C_6H_5$; da ciò risulta che venendo uno degli acetili eliminato, il prodotto di reazione pirazolonico è fornito dall'etere *mono*-acetil-malonico. Considerando allora che quelle stesse sostanze (p. es. etere acetacetico) che si condensano con la fenilidrazina in derivati pirazolonici, si condensano ugualmente con l'idrossilammina in derivati iso-oxazolonici, la reazione di questa sull'etere acetil-malonico viene senz'altro chiarita: il prodotto risultante dovrà essere un derivato dell'iso-oxazolone.

La conclusione è tanto più sicura inquantochè il parallelo ora stabilito è avvalorato dal comportamento dell'etere diacetilmalonico con l'idrossilammina, del tutto analogo a quello con la fenilidrazina. Anche in questa reazione, che fu da me studiata di proposito, si ricava lo stesso prodotto $C_7H_9O_4N$ che dall'etere pironico e dall'etere acetil-malonico, mentre uno degli acetili, che nel caso della fenilidrazina viene eliminato come β. acetil-fenilidrazide, viene qui saponificato in forma di acido acetidrossammico $CH_3 . CO . NH . OH$.

La migliore conferma di questa maniera di vedere si trova del resto nella reazione della stessa idrossilammina sopra il più semplice etere acil-malonico, l'etere etossi-metilen-malonico $H_5C_2O . HC : C : (COOC_2H_5)_2$. Anche in questa reazione, studiata da Claisen [1], prende origine un derivato iso-oxazolonico, per cui è da escludersi la supposizione che l'idrossilammina possa agire in altro senso sull'omologo superiore dell'etere formil-malonico, l'etere carbossietil-acetacetico (acetil-malonico).

Quanto al comportamento del composto $C_7H_9O_4N$ esso è in perfetta armonia con questa maniera di interpretarne la costituzione, giacche corrisponde esattamente a quello di tutti quanti gli iso-oxazoloni noti.

Come tutti gli iso-oxazoloni [2], esso è incoloro e cristallizza bene. Il suo punto di fusione è alquanto elevato e si aggira intorno a 170° come quello di varî iso-oxazoloni, specialmente degli omologhi inferiori, metil- e carbossietil-iso-oxazolone, i quali fondono rispettivamente a 169-170° ed a 160-165°. Il composto $C_7H_9O_4N$ è discretamente solubile nell'acqua con reazione fortemente acida; si scioglie facilmente negli alcali fissi, nell'ammoniaca, nei carbonati alcalini formando sali, decompone i carbonati alcalino-terrosi già a freddo e non ha azione sugli ossidi dei metalli pesanti. I sali alcalini, compreso quello ammonico, si sciolgono facilmente nell'acqua e non sono idrolizzati; meno solubili, sono i sali alcalino-terrosi e quasi insolubili i sali dei metalli pesanti. Gli acidi minerali, non l'acido acetico, pongono in libertà da essi il prodotto acido. Tutti i sali indistintamente (potassico, baritico, argentico) non derivano dall'iso-nitroso-acido, ma dall'iso-oxazolone stesso, per sostituzione di un atomo di idrogeno con un equivalente di metallo. Come tutti gli iso-oxazoloni, la sostanza $C_7H_9O_4N$ in soluzione alcoolica si colora col cloruro ferrico in rosso-bruno e probabilmente viene pure ossidata da un eccesso di reattivo. Infatti è facilmente ossidabile; il permanganato, in soluzione neutra, vi agisce con sviluppo di calore e produce una demolizione completa della molecola. La molecola viene pure distrutta dagli acidi e dagli alcali, ciò che è caratteristico di varî iso-oxazoloni.

(1) Annalen der Chemie, *297*, 81 (1897.

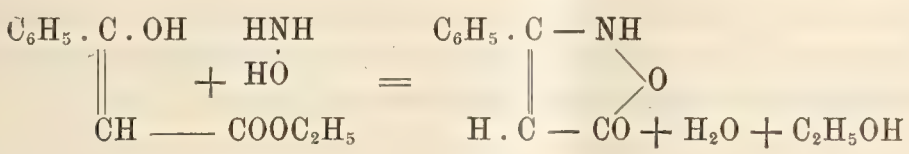
(2) Cfr. Uhlenhuth che fa un riassunto delle proprietà salienti di questi composti; l. c., pag. 35.

Un sol punto rimane dopo ciò da chiarirsi, che riflette sempre la costituzione del prodotto $C_7H_9O_4N$ e sino a certo punto anche quella degli iso-oxazoloni in generale.

Sacondo Claisen [1], che per il primo ha avuto derivati dell'iso-oxazolone, questi s'interpretano come anidridi di isonitroso-acidi, cosicchè il nucleo è da formularsi come segue:

In armonia con tale formula, chetometilenica, il fenil-iso-oxazolone fornisce infatti con l'acido nitroso un isonitroso-derivato, e un idrazone col cloruro di diazonio. Anche Hantzsch [2], e R. Schiff e G. Viciani [3], i quali ottennero analoghi prodotti di condensazione dall'etere acetacetico e suoi omologhi, mantennero per il nucleo la formula superiore.

Più recentemente Uhlenhuth [4] è portato invece a concepire in altro modo tale nucleo e ad interpretare diversamente la reazione da cui esso prende origine. Fondandosi sul fatto che l'etere metilico del fenil-iso-oxazolone, saponificato con potassa, elimina metilamina, egli ritiene che nella reazione della idrossilammina sugli eteri acil-acetici questi si comportano da composti ossidrilici; secondo lui, infatti, soltanto in tale supposizione si perviene ad un nucleo con l'idrogeno acido all'azoto:



Il citato autore mentre viene a questa conclusione, fondata sull'esperienza, non fa per nulla rilevare in qual modo essa possa mettersi d'accordo con le cennate esperienze di Claisen e di R. Schiff e G. Viciani, le quali dimostrano in varî iso-oxazoloni, compreso il fenil-iso-oxazolone, la presenza di un gruppo metilenico.

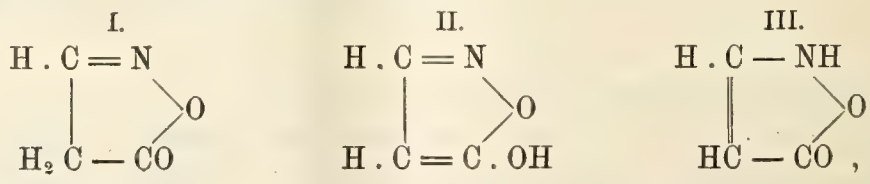
Una difficoltà analoga può sorgere per il prodotto azotato ottenuto dall'etere di Conrad e Guthzeit. Mentre questo composto, per la sua genesi dall'etere carbossietil-acetacetico, rappresenta come si è discusso, un derivato

(1) Loc. cit.
(2) Loc. cit.
(3) Loc. cit.
(4) Loc. cit.

iso-oxazolonico, il suo etere etilico non ha l'etile all'azoto, giacchè saponificato con potassa non elimina etilamina, mentre d'altra parte l'etile viene distaccato dall'acido jodidrico con somma facilità (1). La difficoltà può sembrare anzi più grave in quanto che essendo da escludersi, in base a misure spettrometriche di Brühl (2), la forma chetonica dell'etere carbossietil-acetacetico, si deve ammettere che questo reagisca con l'idrossilammina proprio nel senso indicato da Uhlenhuth per gli eteri acil-acetici.

Ulteriori osservazioni di Claisen e di Raube eliminano invece completamente tale difficoltà.

Avendo riguardo alle ricerche di Uhlenhuth, Claisen afferma (3) che la costituzione degli eteri non può sempre utilizzarsi come criterio per decidere della costituzione delle forme fondamentali. Se già nel caso generale di composti labili, capaci di fornire due serie di derivati, non è sempre possibile dedurre con sicurezza la costituzione della forma fondamentale, tautomera, da quella dei derivati, tantomeno possono valere le conclusioni tratte dalla costituzione dei derivati quando questi vengono ottenuti da sali di argento della forma fondamentale. Claisen mantiene per ciò l'antica maniera di formulare il nucleo, con l'azoto terziario, ed attribuisce la reazione cromatica col cloruro ferrico, comune a varî iso-oxazoloni, al gruppo cheto-metilenico. Quanto al comportamento dei sali di argento degli iso-oxazoloni con i joduri alchilici, in esso è da vedersi piuttosto, sempre secondo Claisen, un'analogia con i pirazoloni, p. es., col metil-fenil-pirazolone, il quale, senza contenere idrogeno imidico, dà un N . (metil)-etere allorchè il suo sale d'argento è trattato con joduro di metile. Difatti, fondandosi su questa analogia, si prevede la possibilità di ricavare pure dagli iso-oxazoloni eteri al carbonio, eteri all'ossigeno ed eteri all'azoto, giacchè per il nucleo ipotetico possono prendersi in considerazione schemi come i seguenti:



analoghi a quelli che, in base alle ricerche di L. Knorr, vengono in esame per i derivati del pirazolone (4).

Ora la possibilità della forma II è in realtà dimostrata dalle esperienze di Raube (5) sul fenil-iso-oxazolone, ottenendosi da questo, per azione di cloruro di benzoile, due eteri isomeri, uno all'azoto, l'altro all'ossigeno.

(1) Cfr. la determinazione di ossietili su quest'etere in Gazzetta l. c.

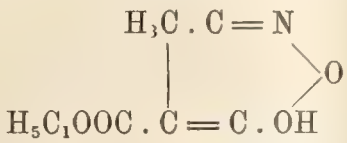
(2) Journ. f. prakt. Chemie, *50*, 182 (1894).

(3) Berichte *30*, 1480 (1897).

(4) Si sostituisca all'ossigeno anidridico l'imidogruppo.

(5) Berichte 30, II, 1614 (1897).

Con l'ipotesi della mobilità dell'idrogeno, che queste esperienze giustificano, si elimina anche ogni difficoltà relativamente alla costituzione del composto $C_7H_9O_4N$. Come nei varî iso-oxazoloni l'acidità dipende, a parere di Claisen (1), dalla presenza del gruppo . CO . CH . CO ., così pure nel caso speciale che mi occupa l'acidità dipende da quest'ultimo gruppo. Se poi già l'iso-oxazolone, in cui è sostituito un gruppo *fenile*, può, secondo le cennate esperienze di Raube, reagire anche nella forma enolica, non può meravigliare il fatto che il composto $C_7H_9O_4N$ reagisce *unicamente* nella forma enolica:



γ-Metil. β-carbossietil-iso-oxazolone.

quando si considera che l'ingresso del carbossietile in posizione β rinforza notevolmente, come di solito, il carattere acido e favorisce la forma con legame etilenico.

Di tale supposizione, peraltro, si può, volendo, trovare una conferma nel fatto che mentre gli α - ed i γ - piridoni son capaci di fornire, a seconda dei reattivi impiegati, O . eteri ed N . eteri (2), la β. ossi-piridina fornisce — almeno a quanto risulta dai tentitivi finora noti — derivati che corrispondono unicamente alla forma fenolica. Un iso-oxazolone configurato dunque secondo III, contenente cioè i gruppi NH e CO in posizione β fra loro, dovrà con ogni probabilità ritenersi stabile solo in casi specialissimi: esso reagirà di preferenza secondo la forma II, la quale è nello stesso tempo anche la forma desmotropa di I (3).

Chiarita così la costituzione del prodotto azotato ottenuto dall'azione dell'idrossilammina sugli eteri acetil-malonici, resta da esaminarsi in che modo lo stesso prodotto può prendere origine nella reazione dell'idrossilammina sull'etere dimetil-piron-dicarbonico.

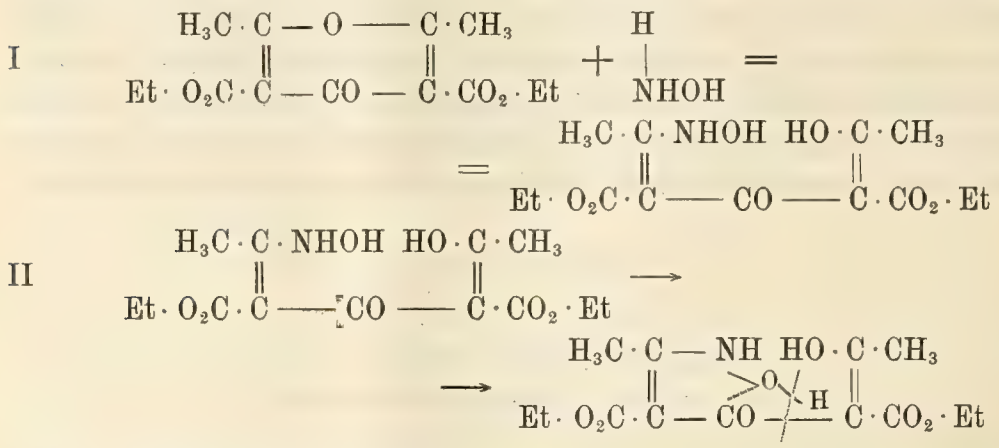
Avuto riguardo al fatto, sopracennato, della presenza di acido malonico fra i prodotti della scissione alcalina dell'etere, la supposizione più ovvia si è che in una prima idrolisi del nucleo prenda origine, secondo schemi sopra riportati un etere carbossil-acetacetico (acetil-malonato acido di etile). Con-

(1) Loc. cit., 1485.

(2) Da esperienze, ancora inedite, del prof. Peratoner con i suoi assistenti, dottori Tamburello e Azzarello, comunicatemi privatamente, risulta che l'eterificazione di alcuni γ-piridoni mediante diazo-idrocarburi grassi può dar luogo finanche alla formazione *contemporanea* di O . eteri e di N . eteri.

(3) Si vede che questa forma (II), mentre chiarisce nel modo migliore tutto quanto il comportamento degli iso-oxazolon-derivati, rende anche del tutto indifferente farli provenire dalla forma enolica o dalla forma chetonica degli eteri acil-acetici.

siderando, tuttavia, che l'idrolisi del nucleo può ritenersi causata unicamente dall'idrossilammina (1), la reazione si può interpretare in maniera più semplice facendovi intervenire soltanto gli elementi di quella base, p. es.:



L'idrolisi iniziale, in corrispondenza dell'ossigeno del ponte, trova riscontro nell'azione dell'ammoniaca sopra composti pironici per la quale da varî autori — Conrad, Guthzeit, Feist, Dressel, v. Pechmann — è stato supposto un meccanismo congenere; l'idrolisi II, successiva alla prima, corrisponde a quella per cui nella scissione alcalina dell'etere si genera acido malonico.

Di un cosiffatto comportamento con l'idrossilammina non si riscontrò finora alcun esempio fra i composti del γ- e dell'α- pirone; è tuttavia notevole che, fra questi ultimi, gli acidi deidro-acetico, deidro-benzoilacetico e cumalinico reagiscono con l'idrato d'idrazina in un senso analogo, fornendo infatti derivati del pirazolone o pirazolone stesso (2).

Chimica. — *Azione dell'idrossilammina sull'etere acetil-malonico* (3). Nota di F. Carlo Palazzo e N. Salvo, presentata dal Socio A. Borzì.

L'azione dell'idrossilammina sull'etere acetil-malonico fu già provata da Michael (4), tuttavia non potemmo da tale prova trarre alcun vantaggio per il nostro punto di vista; infatti il cennato autore riferisce solamente di averne ricavato un'ossima semifluida:

« Das Vorhandensein eines Carbonyls in der Verbindung (5) wurde be-

(1) Alcune esperienze in proposito trovano posto fra le altre, sintetiche, descritte nelle Note seguenti.

(2) Berichte *27*, I, 790 (1894).

(3) Lavoro eseguito nel R. Istituto chimico di Palermo; vedi la Nota che precede: *Azione dell'idrossilammina sull'etere dimetil-piron-dicarbonico.*

(4) Journ. f. prakt. Chemie, *37*, 476 (1888).

(5) L'etere acetil-malonico $CH_3 . CO . CH . (COOC_2H_5)_2$.

« wiesen durch das Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin, wobei « im ersten Falle das halbflüssige Oxim, im letzteren das bei 119-121° in « weissen, prismatischen Blättern kristallisirende Azid von der Zusammen- « setzung $CH_3 — CN_2HC_6H_5 — CH(COOC_2H_5)_2$ gebildet wird ».

Considerando che la supposta azide di Michael è invece da ritenersi, siccome dimostrò Schott (1), un derivato pirazolonico, noi abbiamo ripetuto la cennata esperienza di Michael con l'idrossilammina, aspettandosi infatti dalla reazione di questa base con l'etere acetilmalonico non già un'ossima, bensì un derivato dell'iso-oxazolone.

L'etere acetil-malonico di partenza fu da noi preparato una prima volta per azione del cloruro di acetile sul sale sodico dell'etere malonico, secondo le indicazioni di Lange (2) e di Michael (3). In seguito trovammo però di gran lunga preferibile fare reagire, secondo Nef (4), l'etere cloro-carbonico sull'etere rame-acetacetico (5). Il prodotto così ottenuto bolliva a 122-125° a 21 mm. (6).

Dopo le prove più diverse, nelle quali, sempre invano, ponemmo insieme, in presenza di poca acqua, etere acetil-malonico e cloridrato di idrossilammina, ora neutralizzando esattamente con carbonato o con idrato sodico, ora alcalinizzando fortemente con idrato sodico o con ammoniaca gassosa, giungemmo infine ad un prodotto azotato di reazione, soltanto adoperando l'idrossilammina libera, ottenuta in soluzione metilica nel consueto modo, dal cloridrato e metilato sodico. Per eliminare del tutto il cloruro sodico, che ci avrebbe impedito la preparazione di un sale di argento *puro* direttamente dal liquido di reazione, la soluzione metilica di idrossilammina veniva poi distillata a 100 mm. circa.

Ad 1 mol. di idrossilammina, così preparata, venne aggiunta, in una prima esperierienza, 1 mol. di etere acetil-malonico ed il liquido si lasciò in riposo per 24 ore. Dopo questo tempo si tenne a ricadere per qualche ora, si distillò la massima parte dell'alcool metilico, ed il residuo, portato in imbuto a rubinetto, si estrasse varie volte con poca acqua riscaldata a 70-80°.

(1) Berichte *29*, II, 1993 (1896).

(2) Berichte *20*, I, 1325 (1887).

(3) Loc. cit., pag. 475.

(4) Annalen der Chemie, 266, 112 (1891).

(5) Nella reazione del cloruro di acetile sull'etere sodio-malonico, l'etere acetilmalonico non si forma — come Nef il primo ha notato, e com'è facile constatare — che come prodotto secondario. Dai prodotti che si ricavano dalla reazione — etere malonico, poco etere mono-acetilico e molto etere di-acetilico — si può arguire che il derivato mono-acetilico decompone l'etere sodio-malonico, meno acido; in tal modo esso rigenera etere malonico, mentre si converte in etere sodio-acetil-malonico che reagisce ulteriormente col cloruro di acetile. Un'inconveniente analogo non si verifica invece nella reazione suggerita da Nef.

(6) Cfr. Brühl, Journ. f. prakt. Chemie, *50*, 134 (1894).

In tal modo rimase indietro un *olio non azotato*, essenzialmente costituito da etere acetil-malonico inalterato, mentre dal liquido acquoso si separò per raffreddamento qualche cristallino di sostanza azotata.

Una metà del liquido acquoso di estrazione, svaporata a bagnomaria fornì una sostanza oleosa, azotata (la supposta ossima semifluida di Michael?), da cui per moderata aggiunta di acqua si lasciò isolare una sostanza cristallina bianca, contenente pure azoto. Quest'ultima, dopo cristallizzazione dall'acqua, fondeva indecisamente intorno a 160° e dava tutte le reazioni qualitative del composto $C_7H_9O_4N$ ricavato dall'azione dell'idrossilammina sull'etere dimetil-piron-dicarbonico (p. f. 166°).

Il rimanente liquido, esente di cloro e di idrossilammina, fu trattato allora con nitrato di argento; si separò un precipitato bianco, fioccoso, stabile. In questo sale, disseccato nel vuoto su acido solforico, venne determinato l'argento.

Gr. 0,4780 di sostanza diedero gr. 0,1850 di argento metallico.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_7H_8O_4NAg$
Ag	38,70	38,84

Dopo questo favorevole esito noi abbiamo isolato il prodotto della reazione modificando un poco il procedimento ora descritto, e precisamente concentrando il liquido acquoso di estrazione non più a bagnomaria ma nel vuoto su acido solforico, alla temperatura ambiente. In tal modo, quando il liquido non viene svaporato a volume troppo piccolo, si ottengono dapprima dei cristalli perfettamente bianchi, poi dei cristalli leggermente colorati in giallo paglierino; solamente quando il liquido è ridotto a piccolissimo volume, i cristalli che se ne separano si mostrano colorati in giallo arancio. Noi sorvegliavamo appositamente la concentrazione del liquido, separandone 2 o 3 frazioni ed evitando che esso andasse a completa secchezza per non averne cristalli mescolati a molta resina.

Per assicurarci dell'identità delle varie frazioni — il cui aspetto del resto non lasciava per essa alcun dubbio — noi le cristallizzammo una sola volta dall'acqua: ne ottenemmo, da tutte indistintamente, cristalli affatto identici, dello stesso punto di fusione.

L'identità poi della sostanza così ottenuta, fusibile a 166°, con quella ricavata dalla reazione dell'idrossilammina sull'etere dimetil-piron-dicarbonico, fusibile pure a 166°, risulta dalle seguenti determinazioni quantitative che, fra le varie possibili, noi reputammo le più adatte per concludere appunto dell'identità.

Gr. 0,4710 di sostanza cristallizzata dall'acqua, secca all'aria, mantenuti nel vuoto su acido solforico fino a costanza di peso, diminuirono di gr. 0,0469.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_7H_9O_4N + H_2O$
H_2O	9,95	9,52

Gr. 0,2701 del sale di argento diedero cmc. 11,8 di azoto misurato a 23° ed a 760 mm.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_7H_8O_4NAg$
N	4,92	5,03

Gr. 0,1686 del composto deacquificato nel vuoto su acido solforico, fornirono alla determinazione di ossietile col metodo di Zeisel, gr. 0,2403 di AgJ, pari a gr. 0,0461 di $-O.C_2H_5$.

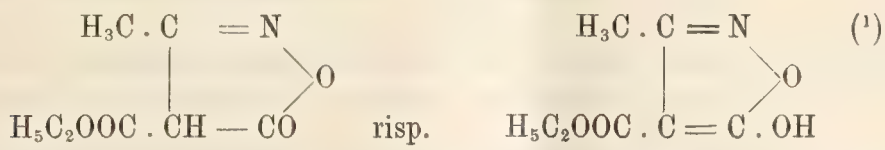
Gr. 0,2040 di sostanza anidra richiesero per la neutralizzazione cmc. 12,5 di KOH del titolo 0,543 %, corrispondenti a gr. 0,0206 di $-OH$.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per la formula $C_5H_8NO_2(OC_2H_5)(OH)$
$-OC_2H_5$	27,34	26,31
$-OH$	10,10	9,94

Sulla identità delle due sostanze non può del resto rimanere alcun dubbio, anche indipendentemente dalle analisi. Tutte quante le proprietà del prodotto sintetico — aspetto, punto di fusione, caratteri di solubilità, comportamento con i varî reattivi — coincidono perfettamente con quelle del prodotto azotato ottenuto dall'etere dimetil-piron-dicarbonico per azione dell'idrossilammina.

Per le ragioni esposte da uno di noi nella precedente Nota, tale prodotto è da considerarsi come un iso-oxazolon-derivato, e precisamente come *γ-metil-β-carbossietil-iso-oxazolone*:



(1)

L'eliminazione del carbossietile, l'unica via teoricamente più semplice per trasformarlo in un composto noto (il γ-metil-iso-oxazolone di Hantzsch), non è realizzabile per la natura stessa del nucleo iso-oxazolonico, il quale, com'è noto, non è stabile nè con gli acidi, nè con le basi. Pirogenicamente essa non è neppure possibile, giacchè il composto $C_7H_9O_4N$, riscaldato alcuni gradi al disopra del suo punto di fusione, od anche mantenuto per poco tempo a 166°, si decompone profondamente.

(1) In questa formula si tiene conto del comportamento del sale di argento, il quale, trattato con C_2H_5J, fornisce, anche a temperatura ordinaria, un O. etere.

Fisiologia. — *Azione simultanea dell'O_2 e CO_2 nel malessere prodotto dalla rarefazione dell'aria. — Esperienze sopra di un Orang-utan* [1]. Nota del dott. ALBERTO AGGAZZOTTI, presentata dal Socio A. MOSSO.

Nel preparare le miscele di aria [2] per queste esperienze ho avuto cura che in esse vi fosse una percentuale di ossigeno simile a quella che si aveva nelle esperienze fatte per studiare l'azione isolata di questo gas: così si potevano meglio confrontare i risultati delle diverse esperienze e più giustamente valutare l'azione esercitata dall'anidride carbonica aggiuntavi.

Le esperienze sono enumerate progressivamente dal n. 11 al n. 15 essendo esse una continuazione di quelle descritte nelle Note precedenti.

11ª ESPERIENZA.

La miscela contiene 39,61 °/₀ di ossigeno e 6,69 °/₀ di anidride carbonica.

Ore	Pressione	
10,20′.	734mm	Messo l'orang-utan sotto alla campana, incomincio la rarefazione. Respiro 20 al m′.
» 35′.	434	Incomincia ad essere un po' triste, respiro 24 al m′.
» 38′.	374	Si siede, diventa sonnolento, respiro 28 al m′.
» 40′.	344	S'addormenta, respiro 26, profondo, ma regolare.
» 41′.	»	Dorme, l'aspetto non è molto sofferente.
» 44′.	»	Dorme, faccio la ventilazione coll'aria della miscela: dopo 20 m″ l'orang-utang apre gli occhi.
» 45′.	»	Si alza, sta bene: respiro 22 al m′ più profondo.
» 47′.	»	L'aspetto è normale, l'occhio vivo: respiro 21 al m′.
» 49′.	»	Aumento la rarefazione.
» 52′.	264	Aspetto normale, si interessa di ciò che facciamo, respiro 23 al m′.
» 54′.	234	Respiro 24 regolare, più profondo del normale, non è per nulla sofferente, respiro 25 al m′.
» 55′.	214	S'appoggia col capo alla campana, respiro 34 al m′.
» 56′.	194	L'aspetto diventa sofferente.
» 57′.	184	S'addormenta, fa fatica a respirare.

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia della R. Università di Torino.

[2] Per sapere quanta anidride carbonica e ossigeno bisogna aggiungere a 100 cc. di aria pura, per ottenere una miscela con una data percentuale di O_2 e CO_2 bisogna risolvere le due equazioni seguenti:

$$x : 100 + x + y = \%\ \text{di}\ CO_2\ \text{che si vuole ottenere} : 100$$
$$y + 20{,}9 : 100 + x + y = \%\ O_2 \quad \text{»} \quad \text{»} \quad \text{»} \quad : 100$$

x = acido carbonico che si deve aggiungere y = ossigeno da aggiungere

In questa esperienza l'orang-utan si è addormentato alla pressione di 344 mm. con una tensione parziale dell'ossigeno di 71,89 mm. di Hg. Respirando l'aria della miscela si sveglia subito, assume un aspetto gaio e il respiro diventa normale. Solo alla pressione di 194 mm. il suo aspetto ritorna malinconico e alla pressione di 184 mm. si riaddormenta, allora la tensione parziale dell'ossigeno è di 72,88 mm. e quella dell'anidride carbonica di 12,30 mm. di Hg.

12ª ESPERIENZA.

La miscela contiene 44,56 % di ossigeno e 11,71 % di anidride carbonica.

Ore	Pressione	
8,35′.	741mm	Incomincio la rarefazione, l'orang-utan fa 19 atti respiratorî al m′. Metto anche sotto alla campana alcuni fichi e un arancio.
» 49′.	441	Tralascia di mangiare e sputa fuori quello che tiene in bocca, la fisonomia è più malinconica.
» 51′.	381	È triste e sonnolento, il respiro è tanto superficiale che non riesco a contarlo.
» 52′.	361	S'appoggia col capo alla campana.
» 53′.	341	S'addormenta, respiro un po' più profondo 24 al m′.
» 56′.	»	Dorme tranquillo, percuotendo sulla campana apre gli occhi, poi torna a dormire, respiro 26 al m′ regolare.
» 58′.	»	Dorme, metto in comunicazione la campana col gasometro, si sveglia dopo 22 m″ che la ventilazione si fa colla miscela.
» 59′.	»	È sveglio, sta bene, respiro 20, più profondo.
» 60′.	»	Si alza, si muove per la campana, respiro 26, ricomincia a mangiare, respiro 20 al m′.
9,03′.	»	Aumento la rarefazione.
» 05′.	301	Sta bene, si netta i denti colle unghie, il respiro è molto superficiale, mangia i semi dell'arancio, 22 atti al m′.
» 08′.	241	Mangia, ha un aspetto normale, si interessa di ciò che avviene intorno a lui, il respiro è sempre molto superficiale e non si può contare.
» 12′.	201	L'aspetto è ancora normale, tralascia di mangiare e lascia cadere ciò che ha in bocca: respiro 20 al m′ più profondo.
» 13′.	181	L'occhio è vivo e si interessa di ciò che faccio, respiro 24 al m′.
» 14′.	161	Diventa triste, respiro 32 al m′, sbadiglia.
» 15′.	141	S'appoggia alla campana e s'addormenta.

I sintomi di malessere in questa esperienza si sono manifestati alla pressione di 341 mm. con una tensione parziale dell'ossigeno di 71,26 mm. di Hg. Respirando la miscela con 44,56 % di O_2 e 11,71 % di CO_2 i sintomi di malessere sono scomparsi in 22 secondi e non si sono riprodotti che alla pressione di 144 mm. quando la tensione parziale dell'ossigeno era 62,82 e quella dell'anidride carbonica 16,51 mm. di Hg. Mentre l'orang-utan nell'aria normale rarefatta tralascia di mangiare alla pressione di 441 mm: respirando l'aria della miscela, mangia avidamente anche alla pressione di 241 mm.

13ª ESPERIENZA.

La miscela contiene 55,25 % di O_2 e 11,54 % di CO_2.

Ore	Pressione	
10,07′.	741mm	Incomincio l'esperienza, respiro 20 al m′.
» 19′.	461	L'orang-utan incomincia ad aver un viso un po' triste e malinconico, respiro 24 al m′.
» 25′.	361	Ha un aspetto sonnolento, si è seduto e sta appoggiato alla campana, respiro 28 al m′.
» 26′.	341	Chiude gli occhi e s'addormenta, ha il respiro dispnoico e irregolare, 31 atti al m′.
» 27′.	»	Si sveglia, cambia posizione, poi si riaddormenta, non si può contare il respiro perchè la scimmia continuamente si muove; si sveglia, fa movimenti colla bocca e deglutisce, sembra abbia la nausea.
» 29′.	»	Dorme, non ha un sonno continuato ma interrotto da sussulti improvvisi, respiro dispnoico irregolare 26 al m′.
» 30′.	»	Lascio passare l'aria del miscuglio. Dopo 16 m″ l'orang-utan apre gli occhi, mostrandosi subito più sollevato.
» 31 .	»	È sveglio, solleva il capo, respiro profondo, ma regolare, 23-22 al m′, ha l'occhio vivo e si interessa di quello che facciamo.
» 35′.	»	Aumento la rarefazione.
» 39′.	261	Sta bene, respiro 27 al m′ profondo e regolare.
» 42′.	201	Fa i giuochi col termometro, sta bene, respiro 26 al m′.
» 44′.	161	Ha un aspetto normale, si interessa di ciò che facciamo, respiro regolare 24 al m′.
» 45′.	141	Non è per nulla sofferente, allunga una mano per prendere una noce che gli mostro.
» 46′	121	Sta bene. Per arrivare a questa pressione ho dovuto ridurre la ventilazione a tre litri al minuto.

L'orang-utan è divenuto sofferente e si è addormentato alla pressione di 341 mm, la tensione parziale dell'ossigeno era scesa da 154,86 mm. a 71,26 mm. di Hg; respirando la miscela contenente il 55,25 % di O_2 e 11,54 % di anidride carbonica, l'orang-utan più non si riscentiva della diminuita pressione e quando il barometro segnava 121 mm. il suo aspetto era ancora normale e si interessava di ciò che si faceva. A questa fortissima rarefazione corrispondente ad un'altezza sul livello del mare di m. 14,654 la tensione parziale dell'ossigeno era di 66,85 mm. quella dell'anidride carbonica 13,96 mm.

Le condizioni dell'animale avrebbero permesso di diminuire ancora la pressione, ma bisognava togliere ogni ventilazione.

Per potere arrivare a delle pressioni minori e con una sufficiente ventilazione, ho fatto altre esperienze su un'altra scimmia del genere *Macacus sinicus*, molto più piccola, colla quale perciò potevo usare una campana di minor capacità.

14ª ESPERIENZA.

La miscela contiene $O_2 = 67,51\ ^0/_0$ $CO_2 = 11,60\ ^0/_0$.

Ore	Pressione	
10,10′.	736mm	Metto il Macacus sotto alla piccola campana e faccio andare le pompe lasciando una ventilazione tanto forte che la pressione rimane normale.
» 30′.	»	Incomincio la rarefazione, la scimmia è tranquilla, mangia delle nocciole.
» 48′.	376	Sta ancora bene, fa i giuochi, si interessa di ciò che facciamo, respiro 34 al m′.
» 52′.	296	Tralascia di giuocare e si mette tranquilla, respiro 40 al m′.
» 53′.	276	Ha l'aspetto sofferente, mastica, il capo fa movimenti oscillatorî, respiro profondo 48 al m′.
» 54′.	256	Sta male, cade di fianco e s'appoggia alla campana, di tanto in tanto chiude gli occhi, respiro dispnoico 50 al m′.
» 56′.	»	Non riesce a tenersi sollevato.
» 57′.	»	Faccio passare l'aria della miscela.
» 58′.	»	Solleva il capo, si mostra più gaio.
» 59′.	»	Sta bene, si alza, respiro 34 al m′.
11,02′.	»	È divenuto normale, respiro profondo e regolare, 26 atti al m′.
» 10′.	»	Fa i giuochi, vorrebbe prendere una noce che gli mostro, respiro 26 al m′. Aumento la rarefazione.
» 14′.	196	Sta ancora bene, si interessa di quello che faccio.
» 17′.	136	Si muove bene per la campana, il respiro sembra più frequente, non posso contarlo perchè la scimmia si muove continuamente.
» 18′.	116	La scimmia ha ancora un aspetto normale. La ventilazione è divenuta molto debole, quattro litri al minuto, per aumentare la rarefazione debbo chiudere completamente il tubo di afflusso dell'aria nella campana.
» 19′.	96	La scimmia sta bene, respiro 30 al m′.
» 20′.	»	Le pompe sono insufficienti per aumentare la rarefazione, la scimmia incomincia a fare movimenti oscillatorî col corpo, il respiro cresce in frequenza. Ritorno alla pressione normale. La scimmia sta benissimo, non si risente affatto della forte rarefazione a cui è arrivata, respiro 20 al m′.

Essendo questa scimmia *Macacus sinicus* piuttosto selvatica, ho incominciato la rarefazione solo 20 minuti dopo che l'ho messa sotto alla campana, quando essa si è completamente tranquillizzata. La campana pneumatica è molto più piccola di quella che usavo per l'orang-utan, essa ha una capacità di soli quindici litri, lo spazio libero era ridotto a meno di dieci litri.

Questa scimmia si è mostrata più resistente dell'orang-utan all'aria rarefatta ed era sofferente solo alla pressione di 256 mm; i sintomi di malessere anche in questa scimmia sono la spossatezza, i movimenti oscillatorî del capo, la sonnolenza, l'aspetto triste e sofferente, il respiro frequente e profondo. Il sonno però è meno evidente che nell'urang-utan, essa tiene gli occhi socchiusi, ma non dorme.

La tensione parziale dell'ossigeno alla pressione di 256 mm. è di soli 53,40 mm. di Hg.

Quando sotto alla campana passa l'aria del miscuglio i sintomi di malessere scompariscono, la frequenza respiratoria da 50 passa a 26 al minuto, e la pressione può essere diminuita fino 96 mm. senza sintomi di malessere.

Ma per arrivare a questo grado di rarefazione si è dovuto togliere ogni ventilazione e dopo un minuto, l'aria della campana non ricambiandosi, la scimmia incomincia ad avere dei sintomi di malessere.

Alla pressione di 96 mm. la tensione parziale dell'ossigeno è di 64,80 mm. e quella dell'anidride carbonica di 11,13 mm. di Hg.

L'altezza sul livello del mare corrispondente ad una pressione di 96 mm. è di m. 16,500.

15ª ESPERIENZA.

In questa esperienza che feci pure sulla scimmia macacus e con una miscela d'aria contenente il 68,60 °/₀ di O_2 e 10,60 °/₀ di CO_2, ottenni press'apoco gli stessi risultati e per brevità non la descriverò dettagliatamente. I sintomi di malessere comparvero alla pressione di 270 mm., mentre respirando la miscela alla pressione di 100 mm. la scimmia stava ancora bene; però anche in questa esperienza, avendo dovuto togliere completamente la ventilazione, i sintomi di malessere ricomparvero poco tempo dopo che la scimmia respirava la stessa aria della campana.

La frequenza del respiro che era aumentata per effetto della rarefazione dell'aria atmosferica, diminuisce di molto quando passa sotto alla campana l'aria della miscela, sebbene in essa fosse contenuto il 10,60 °/₀ di CO_2.

I risultati di queste esperienze sono raccolti nella Tavola IIIª.

Tavola IIIª.

Num. dell'esp.	Composizione dell'aria inspirata		Tensione parziale		Pressione in mm. di Hg	Altezza in m. corrispondente	Stato dell'animale
	per °/₀ O_2	per °/₀ CO_2	dell'O_2	del CO_2			
11	20,9	0,2	153,40		734		
	»	»	71,89		344	6,321	sta male
	39,61	6,69	126,29	23,01	»	»	sta bene
	»	»	72,87	12,30	184	11,311	sta male
12	20,9	0,2	154,86		741		
	»	»	71,26		341	6,391	sta male
	44,56	11,71	151,94	39,93	»	»	sta bene
	»	»	62,82	16,51	141	13,434	sta male
13	20,9	0,2	154,86		741		
	»	»	71,26		341	6,391	sta male
	55,25	11,54	188,40	39,35	»	»	sta bene
	»	»	66,85	13,96	121	14,654	sta bene
94	20,9	0,2	153,82		736		
	»	»	53,40		256	8,677	sta male
	67,51	11,60	172,82	29,69	»	»	sta bene
	»	»	64,80	11,13	95	16,500	sta bene
15 *	20,9	0,2	156,75		750		
	»	»	56,43		270	8,253	sta male
	68,60	10,60	185,22	28,62	»	»	sta bene
	»	»	68,60	10,60	100	16,174	sta bene

(*) Esperienza fatta nella scimmia Macacus sinicus.

Da queste esperienze risulta che se l'ossigeno e l' anidride carbonia agiscono simultaneamente, i sintomi del malessere nell'aria rarefatta si manifestano più tardi, cioè a rarefazioni maggiori di quanto succeda quando si trova soltanto l'ossigeno o l' anidride carbonica in eccesso nell'aria respirata.

Nell'esperienza 11ª, nella quale all' orang-utan fu dato a respirare una miscela d'aria che conteneva il 39,61 % di O_2 e il 6,69 % di CO_2, i sintomi del malessere non si ripresentano che alla pressione di 184 mm. Abbiamo veduto invece nell'esperienza 1ª, descritta nell'altra Nota precedente, che gli stessi sintomi nell'aria contenente il 38,08 % di O_2 senza CO_2 ricomparvero già alla pressione di 203 mm. La presenza dell'anidride carbonica nell'aria inspirata, nella percentuale relativamente piccola del 6,69 %, ha reso l'orang-utan assai più resistente all'aria rarefatta.

Nell'esperienza 12ª col 44,56 % di O_2 e coll'11,71% di CO_2 la pressione raggiunta dall'orang-utan in condizioni normali fu di 141 mm., cioè una pressione di 53 mm. più bassa di quella raggiunta nell'esperienza 2ª col 45,09 % di O_2 senza anidride carbonica.

Ancor più evidente risulta l'azione dell'anidride carbonica se confrontiamo i risultati dell'esperienza 13ª con quelli dell'esperienza 3ª: in ambedue l'ossigeno era press'a poco uguale 55 %, solo che nell'una mancava l'anidride carbonica, nell'altra v'era nella percentuale dell'11,54 %. In esse vediamo che per la presenza del CO_2 l'orang-utan ha potuto sopportare senza risentirsene la rarefazione di 121 mm. corrispondenti ad un'altezza sul livello del mare di 14,651 m., mentre colla stessa percentuale d'ossigeno senza anidride carbonica alla pressione di 171 mm. (= 11,896 m.) esso già stava male. Si aggiunga che respirando la miscela di O_2 e CO_2 l'orang-utan avrebbe potuto sopportare una rarefazione maggiore di 121 mm, essendo ancora a questa pressione in condizioni buonissime.

Nelle ultime due esperienze 14ª e 15ª, in cui per facilitare la ventilazione usai una scimmia Macacus, con una campana di capacità molto minore di quella che usavo per l'orang-utan, l'anidride carbonica aggiunta all'aria ossigenata ha permesso di raggiungere rarefazioni maggiori. Coll'11,60 % di CO_2 e il 67,51 di O_2 la pressione scese a 96 mm. (= 16,500 m.) senza che la scimmia presentasse il menomo sintomo di malessere.

Poichè adunque si possono evitare i sintomi di malessere prodotti dalla diminuzione della pressione (nell'esper. 14ª la scimmia arrivò in condizioni normali alla pressione di 96 mm.) facendo respirare un'aria artificiale contenente ossigeno in eccesso con anidride carbonica, e poichè le stesse dosi e dosi anche più forti di questi gas, isolatamente non hanno lo stesso effetto, dobbiamo ammettere che la causa di questo malessere sia nella mancanza di ossigeno per la sua deficiente tensione parziale nell'aria inspirata e nella mancanza di anidride carbonica per l'impoverimento subìto dall'organismo. La causa dei sintomi di malessere nelle esperienze coll'aria sovrossigenata

era solo la mancanza di anidride carbonica, nelle esperienze coll'aria ricca di anidride carbonica la causa era solo la mancanza di ossigeno.

Bisogna poi ammettere che questi due gas abbiano un'azione compensatrice sul malessere prodotto dalla rarefazione, perchè quanto più alto è il contenuto in ossigeno nell'aria inspirata altrettanto si fanno sentire più tardivamente gli effetti della depressione, e lo stesso succede pel CO_2. Nelle esperienze 8ª, 9ª e 10ª risulta evidente questo reciproco compenso sommando insieme il valore della tensione parziale dell'ossigeno e quello della tensione parziale dell'anidride carbonica al momento in cui si manifestano i sintomi di malessere. La somma dà pressochè un valore costante: nella 8ª esperienza abbiamo 77,52, nella 9ª 76,97, nella 10ª 75,67. Nelle esperienze 6° e 7ª facendo la somma troviamo un valore più alto, ma in queste esperienze la tensione parziale dell'anidride carbonica si mostrò infatti troppo bassa per avere un'azione benefica sul malessere e compensare la deficiente tensione parziale dell'ossigeno e l'acapnia.

Secondo Loewy (1) la reazione dei centri respiratorî nell'aria rarefatta si avrebbe quando i tessuti incominciano a risentirsi della mancanza dell'O_2 e questa reazione avrebbe un'azione compensatrice aumentando la tensione alveolare dell'ossigeno. In questo stesso modo agirebbe, secondo Loewy, l'anidride carbonica respirata durante la rarefazione.

Abbiamo veduto nelle esperienze sull' orang-utan, che la reazione dei centri respiratorî, cioè una maggior frequenza e profondità nel respiro si ha anche durante la rarefazione dell'aria sovrossigenata, quando la tensione parziale dell'O_2 è più che sufficiente per una completa ossigenazione dei tessuti.

La reazione del centro respiratorio, come anche i fenomeni del malessere non dipendono solo dalla mancanza di ossigeno, ma dall'acapnia contemporamente all'anossiemia.

Diminuendo la percentuale dell'ossigeno nell'aria inspirata e sostituendolo con un gas indifferente, se la pressione rimane normale, noi produciamo sull'animale che respira quest'aria l'asfissia non l'acapnia. La reazione del centro respiratorio, come anche il malessere, deve perciò incominciare più tardi, e solo ad una tensione parziale dell'ossigeno più bassa di quella alla quale si hanno la stessa reazione del respiro e gli stessi sintomi di malessere rarefacendo l'aria. Loewy infatti sperimentando sull'uomo, conclude: « dass die Sauerstoffverarmung der Inspirationsluft beträchtlich weiter getrieben ist als in den unter Luftverdünnung » (2).

Tissot (3) pure nell'uomo trovò che la ventilazione polmonare incomincia a crescere quando la proporzione dell'O_2 nell'aria inspirata scende oltre 11 %,

(1) A. Loewy, *Ueber die Respiration und Circulation unter verdünnter und verdichter sauerstoffarmer und sauerstoffreichen Luft.* Pflügers Arch. Bd. 58, pag. 413.

(2) Loewy, loc. cit., pag. 71.

(3) I. Tissot, *La respiration dans une atmosphère dont l'oxygène est considérable-*

cioè quando la sua tensione parziale è minore di 83,6 mm. di Hg, mentre sappiamo dalle esperienze di Loewy e da alcune che ho fatto su me stesso [1], che rarefacendo l'aria questa reazione incomincia quando la tensione parziale dell'ossigeno arriva a 114 mm. di Hg (= 545 mm. di pressione).

Con ciò non voglio negare che la reazione del centro respiratorio possa avere un'azione utile e in parte compensatrice; anche nell'orang-utan abbiamo veduto (vedi tav. IV[a]) che questa reazione aumenta col progredire della rarefazione, fino al momento in cui si manifestano i sintomi di malessere; allora, quasi contemporaneamente, pare che questa reazione non possa più aumentare o compiersi regolarmente, perchè il respiro diventa meno frequente, irregolare, a scatti, con delle pause. Se la reazione dei centri respriratorî costituisce un compenso, questo non si esplicherà soltanto aumentando la tensione alveolare dell'ossigeno ma anche aumentando la produzione dell'anidride carbonica pel maggior lavoro dei muscoli respiratorî.

Tavola IV[a].

Esperienze fatte sull'orang-utan.

Numero dell'esperienze	Frequenza del respiro mentre la pressione diminuisce fino alla comparsa dei sintomi di malessere.	Frequenza del respiro quando l'animale respira l'aria della miscela e la pressione resta costante.	Frequenza del respiro quando l'animale respira la miscela e la pressione diminuisce fino alla ricomparsa dei sintomi di malessere.	Contenuto della miscela	
				per % O_2	per % CO_2
1	19-22-24-28-27	—	—	—	—
2	20-22-27-30-40	28-26-26	24-22-26-30	45,09	—
3	20-23-28-28	24-22	24-24-28-24	55,76	—
4	19-24-23-26-36-30	25-25-22	22-21-26-26	68,08	—
5	20-30-40-22	28-24	22-28	78,79	—
6	20-22-26-28-30-36-28-28	36-32-36	—	21,01	5,76
8	20-26-30-26	40-44	40-38-30	20,85	8,31
9	20-26-28-24	36-30	25-28	20,10	12,20
10	20-24-28-20	30-32-36	36-34-36-40	21,10	15,64
11	20-24-28-26	22-21	23-24-25-34	39,61	6,69
12	19-24-26	22-26-20	22-20-24-32	44,56	11,71
13	20-24-28-31-26	23-22	27-26-24	55,25	11,54
14*	34-40-48-50	34-26-26	30	67,51	11,60

(*) Esperienza fatta nella scimmia Macacus sinicus.

---

ment raréfié n'est accompagnée d'aucune modification des combustions intraorganiques, évaluées d'après les échanges respiratoires. Comp. Rend. de la Soc. de Biol. 1904, pag. 876.

[1] A. Aggazzotti, *Influenza della depressione barometrica sulla tensione parziale dell'anidride carbonica e dell'ossigeno negli alveoli polmonari.* Rend. Accad. dei Lincei, 2° sem. 1904, pag. 224.

Per l'acapnia prodotta dalla forte rarefazione dell'aria, l'anidride carbonica ha un'azione diversa sui centri nervosi nell'aria rarefatta e alla pressione normale. In condizioni normali il CO_2 inspirato provoca sempre un acceleramento e una maggior profondità della respirazione, mentre quando viene respirato nell'aria sovrossigenata durante lo stato di malessere e la dispnea nell'aria fortemente rarefatta produce sempre una diminuzione della frequenza e della profondità del respiro. Questo rallentamento della respirazione è costante nell'ultima serie di esperienze fatte sull'orang-utan e sull'altra scimmia Macacus (vedi tav. IV) e non è dovuto all'aria ossigenata perchè nella prima serie di esperienze in cui si faceva respirare all'animale la stessa percentuale di ossigeno ma senza anidride carbonica, questa diminuzione della meccanica respiratoria è meno evidente.

Possiamo perciò concludere che *la depressione barometrica produce nell'organismo lo stato di acapnia e di anossiemia, che la respirazione di un'aria artificiale contenente ossigeno e anidride in quantità sufficiente fa scomparire i sintomi di malessere prodotti dalla depressione barometrica e impedisce che essi ricompariscano anche nelle più forti diminuzioni della depressione barometrica.*

V. C.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª TRANSUNTI.
2ª MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XIV. (1892-1905). Fasc 4°, 2° sem.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIV. (1892-1905). Fasc. 1°-4°.
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-IV. Vol. V. Fasc. 1°-7°.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XI.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*

ULRICO HOEPLI. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 20 agosto 1905.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Righi. Sulla diminuzione di resistenza prodotta nei cattivi conduttori dei raggi del radio . Pag. 207
Levi. Sui gruppi transitivi dello spazio ad *n* dimensioni (pres. dal Socio *Bianchi*) . . . » 214
Pochettino. Ulteriori ricerche sulla luminescenza catodica nei cristalli (pres. dal Socio *Blaserna*) . . . . . » 220
Azzarello. Su alcuni chetoni pirazolinici (pres. dal Socio *Borzì*) . . . . . » 229
Bellucci e *Clavari.* Sull'ossido superiore del Nichelio (pres. dal Socio *Cannizzaro*) . . . » 234
Castellana. Trasformazione dei pirroli in derivati del pirazolo (pres. dal Corrisp. *Angeli*) . » 242
Palazzo. Azione dell'idrossilammina sull'etere dimetil-piron-dicarbonico (pres dal Socio *Borzì*) » 244
Palazzo e *Salvo.* Azione dell'idrossilammina sull'etere acetil-malonico (pres. *Id.*) . . . » 252
Aggazzotti. Azione simultanea dell'O_2 e CO_2 nel malessere prodotto dalla rarefazione dell'aria. — Esperienze sopra di un orang-utan (pres. dal Socio *Mosso*) . . . . . » 256

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

506.45

Pubblicazione bimensile. *Roma 3 settembre 1905.* **N. 5.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XIV.° — Fascicolo 5°

2° SEMESTRE.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 3 settembre 1905.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1905

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei: qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto. è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 3 *settembre* 1905.

Geodesia. — *Nuove determinazioni di gravità relativa in Sicilia.* Nota del Corrispondente A. Venturi.

D'intesa colla R. Commissione geodetica italiana, e coi fondi da essa all'uopo stanziati, furono eseguite, nel periodo 27 luglio - 27 agosto 1904, da parte del personale dell'Istituto geodetico dell'Università di Palermo, alcune nuove determinazioni di gravità relativa specialmente nel centro dell'Isola, perchè sulle coste, per opera del prof. Riccò e mia, già dal 1897-99 si avevano delle conoscenze gravimetriche, le quali mancavano, sin oggi, completamente nel massiccio centrale della regione siciliana.

I metodi tenuti nella campagna del 1904, di cui mi accingo a parlare, furono gli stessi di quelli da me usati nella prima campagna 1899-900, e identici furono gli istrumenti adoperati, e descritti nel resoconto relativo [1]; perciò non m'indugio qui a descriverli, rimettendomi completamente a quanto in quel resoconto è scritto in proposito.

Le stazioni furono sette: le due fondamentali nell'Istituto geodetico alla Martorana, una prima e l'altra dopo il viaggio: e poi Corleone, Vicaretto (presso Villalba), Castrogiovanni, Caltanissetta, Termini Imerese.

Il tempo veniva determinato direttamente sopra il pendolo motore, che è un Hawelk a tempo siderale, e controllato nell'andamento orario con un

[1] Atti della R. Accademia di scienze, lettere ed arti di Palermo, vol. VI, serie III, anno 1901.

buon cronometro di marina a grande formato, di Weichert, segnato col n. 3603. Le determinazioni astronomiche si fecero sempre in doppio, ciascuna sera d'osservazione, usando il più delle volte due metodi diversi, cioè operando nel verticale della polare, e poi nel primo verticale: solo in due stazioni, Corleone e Vicaretto, non fu potuto seguire che un metodo solo, ma esso fu applicato due volte in condizioni diverse. Ognuna delle due determinazioni constava di otto prove distinte, coniugate due a due nelle opposte posizioni del circolo verticale. Per le stazioni fondamentali eseguite nell'Istituto geodetico, il tempo si determinava sul regolatore generale Strasser e Rhode a compensazione di mercurio, e con esso poi si confrontava cronograficamente, più volte al giorno, il pendolo motore Hawelk. In tal modo, per ciascuna stazione, l'andamento orario veniva determinato in doppia maniera: e ognuno dei due risultati veniva, naturalmente, dedotto dai dati ottenuti da un solo e medesimo metodo astronomico. S'intende che le determinazioni del tempo hanno sempre preceduto e seguìto le operazioni gravimetriche propriamente dette.

I due termometri Vötacich a lungo bulbo e graduati in centimetri, vennero nuovamente campionati nel gabinetto di Fisica per opera del ch. direttore comm. Macaluso cui rendo pubbliche grazie: non risultarono che insignificanti variazioni rispetto alla campionatura del 1899.

Il barometro aneroide Negretti e Zambra, fu pure campionato nell'Istituto fisico, e fu anche confrontato, durante la campagna, a Caltanissetta e a Termini, con dei barometri a mercurio, risultando sempre ottima concordanza.

Quanto alle altezze delle stazioni sul mare, non esistendo in Sicilia livellazioni di precisione, si dovè riferirsi alle curve ipsometriche delle carte: ad ogni buon fine, trattandosi di carte un po' antiche, stimai utile controllarle col mezzo unicamente possibile, cioè mediante due livellazioni barometriche, riferite una a Palermo, l'altra a Messina, facendo nelle diverse stazioni, ogni giorno, delle apposite osservazioni termobarometriche alle ore 12 e 18, contemporanee alle regolari osservazioni che si fanno in ciascuna delle due nominate città. L'accordo colla carta fu, meno che a Caltanissetta, sempre soddisfacente nei limiti del metodo. Per Termini, che è sul mare, si fecero varie prove di livellazione col mare locale, e altre con Palermo.

Le densità del suolo nei diversi luoghi, mi vennero gentilmente favorite dal sig. ing. Testa, capo del R. Ufficio minerario di Caltanissetta, cui pure porgo distinti ringraziamenti.

Le sedi delle varie stazioni furono: per Palermo, l'Istituto geodetico, come si è detto; per Corleone, una casa di campagna del sig. Gaetano Palazzo; per Vicaretto, una casa colonica del sig. comm. De Sarzana; per Castrogiovanni, una sala dell'antico convento di S. Francesco; per Caltanissetta, una stanza interna del R. Ufficio minerario; per Termini, un'aula delle scuole femminili, in via Tribunali.

Nella stazione di Vicaretto fui gentilmente assistito dal chiarissimo prof. cav. De Lisa dell'Osservatorio di Palermo: e, nelle altre stazioni, dal mio assistente, dott. Mineo, il quale fece pure una parte dei calcoli.

Per ultimo debbo esternare i miei ringraziamenti al prefato cav. De Lisa; al sig. Palazzo e al dott. Bentivegna di Corleone; al sig. comm. De Sarzana; al cav. Luigi d'Ayala, allora sindaco, e al sig. ing. Vulturo di Castrogiovanni; all'ing. Testa già citato; al sig. avv. Sansone Chiariano e al prof. Aguglia di Termini, che nelle diverse stazioni mi furono larghi di aiuti e di interessamento.

Più che a tutti poi, debbo i ringraziamenti di questo Istituto geodetico alla benemerita R. Commissione geodetica per l'appoggio validissimo, morale e finanziario dato a questo e agli altri lavori gravimetrici in corso.

Per ciascuna stazione, nei quadri che seguono, si trovano registrati dapprima gli elementi che ne fissano la posizione, le longitudini essendo tutte orientali e contate da Monte Mario presso Roma. Seguono poi i dati relativi all'andamento orario del pendolo motore Hawelk, secondo i due modi di determinazione. Infine compariscono i dati di osservazione delle misure gravimetriche propriamente dette: durata di una coincidenza, nella colonna intestata colla lettera c; temperatura, intestata con t; pressione atmosferica ridotta a 0°, intestata con b; durata dell'oscillazione di ogni pendolo, corretta per la temperatura, per la densità dell'aria, per l'andamento dell'orologio, e ridotta all'arco infinitesimo. Tal colonna è intestata con s. L'ampiezza di oscillazione fu inizialmente di 8 parti della scala, che alla fine si riducevano a 6. Rinvio alla mia citata Memoria, per tutti gli altri dettagli, e pel numero delle coincidenze che si determinavano per ciascun pendolo. Al piede di ciascuna di tali tavole vi sono le durate medie di oscillazione di ciascun pendolo, che debbono compensarsi, secondo l'altra mia Memoria che tratta di tale argomento [1]. I quattro pendoli portano i numeri 116, 117, 118, 119. Le costanti per la riduzione a 0° e al vuoto, sono, secondo Sterneck:

$$dT = 49{,}3 \qquad dD = 575$$

[1] *Sulla compensazione dei risultati nelle misure di gravità relativa.* Nuovo Cimento, serie IV, 1900.

1. — Stazione alla Martorana (Palermo: prima del viaggio).

Latitudine 38°,6′,55″,2. Longit. = — 1°,54′,32″ (da M. Mario, Roma).
Altitudine 20^{m},17 (da livellazione geometrica).
Densità del suolo = 2,5 (panchina e argille su dolomie triasiche).

Stato di Hawelk ed andamenti orari.

Data sider.	Determ. A	And. or. A	Data sider.	Determ. B	And. or. B	And. or. medio
	h m s			h m s		
Luglio 27,745	+ 1.06.02,03	— 0^{s}.192	Luglio 27,787	+ 1.06.01,76	— 0^{s}.191	— 0^{s}.191
» 29,781	+ 1.05.52,65		» 29,798	+ 1.05.52,54		

Osservazioni gravimetriche.

Data civile	Pend.	*c*	*t*	*b*	*s*	Data civile	Pend.	*c*	*t*	*b*	*s*
Luglio		s	°	mm	s	Luglio		s	°	mm	s
28,315	116	38,9250	27,26	759,80	0,5062931	29,335	116	38,9442	27,19	757,00	0,5062906
28,346	117	35,1075	27,46	—	70090	29,366	117	35,1383	27,42	—	70035
28,376	118	34,1460	27,60	—	72156	29,400	118	34,1605	27,57	—	72124
28,406	119	34,2743	27,69	759,61	71868	29,433	119	34,2858	27,67	757,35	71842
28,507	119	34,2720	27,67	759,25	71872	29,559	119	34,2956	27,75	757,40	71816
28,547	118	34,1566	27,87	—	72108	29,590	118	34,1568	27,59	—	72116
28,577	117	35,1250	27,85	—	70042	29,622	117	35,1370	27,87	—	70019
28,608	116	38,9007	27,77	758,55	62951	29,652	116	38,9260	27,87	757,10	62900

Riepilogo.

116	117	118	119
s 0,5062922	s 0,5070047	s 0,5072126	s 0,5071849

2. — Stazione a Corleone.

Latitudine = 37°,47′,24″. Longitudine = — 0°,49′,44″ (M. M.).

Altitudine { dalla carta . . . . . 625^m / dalla livell. con Palermo 626 / dalla livell. con Messina 621 } Adottata 625^m.

Densità del suolo = 2,5 (calcari arenari posti sulle argille).

Stato di Hawelk ed andamenti orari.

Data siderale	Determ. A	And. or. A	Data siderale	Determ. B	And. or. B	And. or. medio
	h m s			h m s		
Agosto 2,784	+16.40.11,12	— 0^s.236	Agosto 2,807	+16.40.10,22	— 0^s.226	— 0^s.231
» 4,783	+16.39.59,79		» 4,810	+16.39.59,36		

Osservazioni gravimetriche.

Data civile	Pend.	*c*	*t*	*b*	*s*	Data civile	Pend.	*c*	*t*	*b*	*s*
Agosto		s	o	mm	s	Agosto		s	o	mm	s
3,310	116	37,7358	23,05	713,00	0,5063431	4,290	116	38,7152	23,45	712,10	0,5063444
3,345	117	34,9614	23,68	—	70560	4,322	117	34,9630	23,93	—	70529
3,380	118	34,0160	23,65	—	72605	4,360	118	34,0030	24,07	—	72616
3,410	119	34,1336	24,03	713,10	72329	4,395	119	34,1214	24,33	712,00	72341
3,512	119	34,1336	23,99	713,00	72330	4,495	119	34,1100	24,42	711,70	72362
3,550	118	34,0032	24,46	—	72595	4,527	118	33,9804	24,57	—	72643
3,585	117	34,9680	24,61	—	70501	4,560	117	34,9448	24,87	—	70536
3,620	116	38,7212	24,65	713,00	63379	4,594	116	38,6904	24,95	711,20	63414

Riepilogo.

116	117	118	119
s 0,5063417	s 0,5070532	s 0,5072615	s 0,5072340

3. — Stazione a Vicaretto.

Latitudine = 37°,40′,12″. Longitudine = — 1°,29′,30″ (M. M.).

Altitudine { dalla carta . . . . . 541^m / dalla livell. con Palermo 550 / dalla livell. con Messina 543 } Adottata 545^m.

Densità del suolo = 2,2 (argille a sabbie tortoniane).

Stato di Hawelk ed andamenti orari.

Data siderale	Determ. A	And. or. A	Data siderale	Determ. B	And. or. B	And. or. medio
	h m s			h m s		
Agosto 9,727	+ 9.2.34,99		Agosto 9,781	+ 9.2.35,12		
		+ 0^s.019			+ 0^s.006	+ 0^s.012
» 10,730	35,44		» 10,781	35,27		
		+ 0^s.107			+ 0^s.114	+ 0^s.110
» 11,730	38,00		» 11,781	38,00		

Osservazioni gravimetriche.

Data civile	Pend.	c	t	b	s	Data civile	Pend.	c	t	b	s
Agosto		s	°	mm	s	Agosto		s	°	mm	s
10,301	116	38,8436	23,41	714,90	0,5063641	11,320	116	38,8512	23,15	714,20	0,5063639
10,330	117	35,0557	23,87	—	70765	11,355	117	35,0834	23,62	—	70717
10,370	118	34,0886	24,19	—	72831	11,380	118	34,1005	24,08	—	72810
10,401	119	34,2157	24,55	714,75	72533	11,417	119	34,2282	24,51	714,85	72513
10,518	119	34,2139	25,78	713,80	72474	11,446	116	38,8473	24,95	—	63555
10,560	118	34,0858	25,76	—	72757	11,540	117	35,0666	26,00	714,60	70635
10,595	117	35,0626	25,45	—	70671	11,571	118	34,0856	25,98	—	72748
10,618	116	38,8340	25,23	713,55	63566	11,604	119	34,2012	25,79	714,70	72487

Riepilogo.

116	117	118	119
s	s	s	s
0,5063600	0,5070697	0,5072786	0,5072502

4. — Stazione a Castrogiovanni.

Latitudine = 37°,34′,02″. Longitudine = — 1°,49′,44″ (M. M.).

Altitudine { dalla carta . . . . . 900m; dalla livell. con Palermo 903; dalla livell. con Messina 897 } Adottata 900m.

Densità del suolo = 1,8 (tufi pliocenici).

Stato di Hawelk ed andamenti orari.

Data siderale	Determ. A	And. or. A	Data siderale	Determ. B	And. or. B	And. or. medio
	h m s			h m s		
Agosto 14,881	+ 16.6.12,93	+ 0s.224	Agosto 14,900	+ 16.6.12,60	+ 0s.215	+ 0s.219
» 15,869	18,20	+ 0s,227	» 15,871	17,55	+ 0s.250	+ 0s.238
» 16,882	23,72		» 16,913	23,80		

Osservazioni gravimetriche.

Data civile	Pend.	c	t	b	s	Data civile	Pend.	c	t	b	s
Agosto		s	°	mm	s	Agosto		s	°	mm	s
15,410	116	38,8420	23,72	689,26	0,5063860	16,354	116	38,8390	23,28	688,76	0,5063913
15,442	117	35,0590	23,80	—	70993	16,384	117	35,0660	23,48	—	71022
15,475	118	34,0930	23,83	689,26	73072	16,417	118	34,0948	23,57	—	73109
15,578	119	34,2150	23,68	688,96	72808	16,450	119	34,2180	23,75	688,76	72827
15,610	116	38,8578	23,70	—	63835	16.586	119	34,2430	23,57	688,56	72848
15,640	117	35,0753	23,81	—	70960	16,618	118	34,0886	23,50	—	73125
15,672	118	34,1086	23,82	—	73039	16,650	117	35,0628	23,71	—	71018
15,710	119	34,2360	23,87	688,76	72756	16,682	116	38,8386	23,81	688,26	63889

Riepilogo.

116	117	118	119
s	s	s	s
0,5063874	0,5070998	0,5073086	0,5072810

5. — Stazione a Caltanissetta.

Latitudine = 37°,29′,15″. Longitudine = — 1°,36′,25″ (M. M.).

Altitudine { dall' Ufficio minerario . 538^m / dalla livell. con Palermo 572 / dalla livell. con Messina 567 } Adottata 559^m.

Densità del suolo = 2,4 (sabbie plioceniche).

Stato di Hawelk ed andamenti orari.

Data siderale	Determ. A	And. or. A	Data siderale	Determ. B	And. or. B	And. or. medio
	h m s			h m s		
Agosto 18,899	+ 10.28.42,60		Agosto 18,837	+ 10.28.40,79		
		— 0^s.110			— 0^s,125	— 0^s.117
» 19,900	39,96		» 19,840	37,80		
		— 0^s.078			— 0^s,050	— 0^s.064
» 20,894	38,10		» 20,823	36,62		

Osservazioni gravimetriche.

Data civile	Pend.	*c*	*t*	*b*	*s*	Data civile	Pend.	*c*	*t*	*b*	*s*
Agosto		s	°	mm	s	Agosto		s	°	mm	s
19,320	116	38,5705	26,44	711,77	0,5063708	20,300	116	38,5836	26,43	713,27	0,5063761
19,352	117	34,8338	26,75	—	70841	20,333	117	34,8545	26,63	—	70878
19,384	118	33,8733	26,90	—	72928	20,364	118	33,8925	26,75	—	72968
19,414	119	34,0026	26,92	712,27	72639	20,396	119	34,0168	26,86	713,57	72676
19,569	119	33,9963	26,90	711,77	72654	20,585	119	34,0137	26,85	714,77	72691
19,600	118	33,8688	26,92	—	72938	20,617	118	33,8760	26,90	—	72997
19,635	117	34,8300	26,97	—	70839	20,650	117	34,8382	26,97	—	70896
19,668	116	38,5472	27,00	712,25	63724	20,682	116	38,5707	26,97	715,57	63756

Riepilogo.

116	117	118	119
s 0,5063737	s 0,5070863	s 0,5072958	s 0,5072665

6. — Stazione a Termini Imerese.

Latitudine $= 37°,59',06''$. Longitudine $= -1°,14',43''$ (M. M.)

Altitudine { livellazione sul mare locale $22^m,76$ / " con Palermo $24,^m98$ } Adottata 23^m.

Densità del suolo $= 2,5$ (argille scagliose e calcari).

Stato di Hawelk ed andamenti orari.

Data siderale	Determ. A	And. or. A	Data siderale	Determ. B	And. or. B	And. or. medio
	h m s			h m s		
Agosto 22,910	+ 18.35.63,79		Agosto 22,847	+ 18.35.64,29		
		$-0^s.528$			$-0^s,529$	$-0^s.528$
" 23,915	51,05		" 23,839	" 51,67		
		$-0^s.541$			$-0^s,549$	$-0^s.545$
" 24,879	38,55		" 24,854	a 38,27		

Osservazioni gravimetriche.

Data civile	Pend.	c	t	b	s	Data civile	Pend.	c	t	b	s
Agosto		s	o	mm	s	Agosto		s	o	mm	s
23,315	116	38,5945	28,33	757,90	0,5062966	24,310	116	38,6022	27,30	757,40	0,5062978
23,347	117	34,8565	28,35	—	70106	24,345	117	34,8700	27,56	—	70090
23,380	118	33,8932	28,36	—	72204	24,383	118	33,9050	27,63	—	72187
23,415	119	34,0137	28,37	757,90	71935	24,420	119	34,0242	27,75	757,50	71916
23,583	119	34,0200	28,43	757,90	71917	24,610	119	34,0237	27,66	757,45	71932
23,616	118	33,8852	28,53	—	72214	24.640	118	33,8957	27,82	—	72199
23,650	117	34,8468	28,52	—	70117	24,675	117	34,8600	27,77	—	7009 9
23,682	116	38,5760	28,45	757,90	63012	24,707	116	38,5908	$27,7_5$	757,40	62976

Riepilogo.

116	117	118	119
s 0,5062983	s 0,5070103	s 0,5072201	s 0,5071925

7. — Stazione alla Martorana (dopo il viaggio).

Stato di Hawelk ed andamenti orari.

Data siderale	Determ. A	And. or. A	Data siderale	Determ. B	And. or. B	And. or. medio
	h m s			h m s		
Agosto 27,846	+ 13.34.49,83		Agosto 27,900	+ 13.34.50,20		
		— 0s.200			— 0s.198	— 0s.200
» 29,051	44,05		» 29,120	44,35		
		— 0s.189			— 0s.200	— 0s.195
» 28,973	39,88		» 30,046	39,94		

Osservazioni gravimetriche.

Data civile	Pend.	*c*	*t*	*b*	*s*	Data civile	Pend.	*c*	*t*	*b*	*s*
Agosto		s	o	mm	s	Agosto		s	o	mm	s
28,300	116	38,9798	25,35	764,40	0,5062913	29,285	116	38,9672	25,30	764,50	0,5062935
28,332	117	35,1737	25,55	—	70058	29,317	117	35,1635	25,38	—	70062
28,365	118	34,1948	25,64	—	72120	29,350	118	34,1887	25,53	—	72140
28,397	119	34,3241	25,65	764,42	71834	29,383	119	34,3170	25,59	764,55	71854
28,531	119	34,3203	25,67	764.43	71830	29,538	119	34,3148	25,60	764,60	71857
28,565	118	34,1936	25,80	—	72115	29,570	118	34,1827	25,74	—	72140
28,600	117	35,1702	25,86	—	70053	29,600	117	35,1605	25,70	—	70052
28,635	116	38,9708	25,83	764,41	62930	29,635	116	38,9612	25,73	764,60	62923

Riepilogo.

116	117	118	119
s 0,5062925	s 0,5070055	s 0,5072129	s 0,5071844

Come si vede, le durate di oscillazioni dei quattro pendoli nella stazione fondamentale di Martorana sono sensibilmente invariate prima e dopo il viaggio: ciò mostra che i pendoli non hanno subìto alterazioni durante la

campagna; e possiamo prendere come durata di oscillazioni a Martorana le medie fra le oscillazioni ottenute prima e dopo il viaggio: cosicchè abbiamo il

Riepilogo definitivo delle durate di oscillazioni a Martorana.

116	117	118	119
s 0,5062923	s 0,5070051	s 0,5072127	s 0,5071846

Matematica. — *Intorno allo spezzamento delle linee parallele alle curve piane algebriche.* Nota di Alessandro Ferrari, presentata dal Socio C. Segre.

1. Consideriamo un ramo illimitato di curva piana algebrica, per il quale ammettiamo, come possibili, tutte le singolarità di un ramo nel senso di Staudt [1].

Si consideri su questo ramo un punto generico P, poi la normale in P al ramo stesso e su di essa, a partire da P, si porti, in un certo senso, un segmento PM. Supponiamo finalmente che il punto P si muova sul ramo con continuità e sempre nello stesso senso, insieme col segmento PM, il quale conservi una lunghezza assegnata.

E, poichè conviene precisare, ecco, con ciò, cosa si vuol dire: Supponiamo che P, muovendosi sul ramo, come si è detto, venga in una posizione molto prossima a P. Allora, come nuova posizione di PM, prendiamo quella che si deduce con continuità dalla posizione precedente.

In pari tempo, fissato un punto O nel piano della curva, per ogni singola posizione assunta dal segmento PM, spicchiamo da O il segmento equipollente ON: è chiaro che, mentre P si muove sul ramo considerato, come si è detto, N si muoverà sulla circonferenza di centro O e raggio ON, a partire da una certa posizione iniziale, che diciamo A. Anzi, si vede che, pei punti al finito della curva fondamentale, la convenzione della continuità, per fissare sempre il verso della normale, pone una corrispondenza continua fra questa e la circonferenza. Nel passaggio per i punti all'infinito la continuità, nella corrispondenza colla circonferenza, sarà ancora conservata.

Quando il punto mobile P, che percorre il ramo, sarà ritornato in P insieme col segmento PM, possono presentarsi due casi: o il segmento PM ritorna nella precisa posizione iniziale, oppure viene nella posizione opposta, che dirò PQ.

[1] Cfr. Staudt, *Die Geometrie der Lage,* ai §§ 11, 12 e 15. In tutto il seguito il concetto di *contatto* e di *retta tangente* è precisamente quello di Standt.

Agevolmente si possono trovare esempî dell'uno e dell'altro fatto. Così, se si tratta di una circonferenza, ha luogo il primo fatto; mentre, se si tratta di una cardioide, ha luogo il secondo.

Ebbene: noi ci proponiamo di trovare, al riguardo, una proposizione generale.

Per facilitare la ricerca, consideriamo il moto del punto N su quella tale circonferenza di centro O. Il punto N, su tale circonferenza, si muove con continuità, a partire dalla posizione iniziale A, e si vede che il moto di esso punto terminerà in A, oppure nel punto diametralmente opposto B, secondochè ha luogo il primo od il secondo dei due fatti enunciati poc'anzi; cioè, secondochè la normale PM, quando P ha descritto tutto il ramo, ritorna nella posizione iniziale, o viene nella posizione opposta PQ.

Allora la quistione, che vogliamo risolvere, si può presentare così: Studiare il moto del punto N, che è noto dover terminare in A o in B; vedere quand' esso termina in A e quando in B e, finalmente, tradurre sul ramo, che si considera, la condizione che si sarà trovata.

È questa la via che abbiamo seguita.

Consideriamo un diametro *generico* XY e contiamo il numero delle volte, in cui il punto mobile N incontra tale diametro.

Io dico che: *Il moto del punto* N *terminerà in* A *ovvero in* B, *secondochè il numero di questi incontri è pari o dispari.*

Osserviamo, infatti, che, avendo preso il diametro XY perfettamente generico, i punti in cui N incontra XY sono altrettanti punti in cui N *attraversa* XY. Ora il diametro XY spezza la circonferenza, considerata in due semicirconferenze, in una delle quali sta il punto A e nell'altra il punto B. Se si pensa al punto mobile N che parte da A e si muove sulla circonferenza, un primo passaggio attraverso al diametro XY fa venire questo punto nella semicirconferenza in cui si trova B; un secondo passaggio lo fa tornare nella somicirconferenza in cui sta A; un terzo lo fa tornare nella semicirconferenza in cui sta B, ecc.... Si vede cioè, contando questi attraversamenti, che quelli di ordine dispari corrispondono a passaggi del punto mobile nella semicirconferenza in cui sta B, mentre quelli di ordine pari corrispondono ad altrettanti ritorni del punto mobile nella semicirconferenza in cui sta A. E poichè il moto del punto mobile deve terminare o in A o in B, segue subito quello che si voleva dimostrare; cioè: se quegli attraversamenti sono in numero pari si finirà in A, altrimenti in B.

Adesso risaliamo al ramo di curva fondamentale e vediamo che cosa significa per esso la condizione prima trovata.

Dal modo stesso con cui si è definito il moto del punto N su quella tale circonferenza e dall'aver scelto il diametro XY in modo del tutto generico, segue che ogni passaggio del punto N per X o per Y corrisponde ad un punto proprio del ramo in cui la normale ha la direzione XY e, quindi, ad

un punto del ramo in cui la tangente ha la direzione ben determinata della perpendicolare ad XY; onde alla quistione che ci siamo proposti, possiamo rispondere così:

Quando il punto P, *muovendosi sempre nello stesso senso sul ramo di curva fondamentale, sarà ritornato nella posizione iniziale, il segmento di normale PM avrà ripresa la sua posizione iniziale, oppure prenderà la posizione opposta, secondochè è pari o dispari il numero delle tangenti al ramo considerato (in punti proprî), le quali passano per un punto generico all'infinito.*

Il ramo considerato può essere di classe pari o di classe impari. Se si esclude che esso abbia contatti colla retta all'infinito, il risultato ottenuto si può enunciare in questo modo:

Quando il punto mobile sul ramo ritornerà in P, *posizione iniziale, la normale riprenderà la sua posizione oppure rimarrà invertita, secondochè la classe del ramo è pari o impari.*

Se però non si vuole scapito di generalità, bisogna tener conto dei contatti colla retta all' infinito, ed allora il teorema enunciato prima si può completare dicendo:

Nelle ipotesi che noi abbiamo fatte, quando il punto P *ritorna nella posizione iniziale insieme colla normale* PM, *questa è invertita in questi due casi:*

c) ramo di classe pari con un numero impari di contatti colla retta all'infinito;

b) ramo di classe impari con un numero pari (zero incluso) di contatti colla retta all'infinito;

La normale PM, *invece, non rimane invertita in questi due casi:*

c) ramo di classe pari con un numero pari (zero incluso) di contatti colla retta all'infinito;

d) ramo di classe impari con un numero impari di contatti colla retta all'infinito.

2. La quistione risolta è intimamente legata a quella dello spezzamento delle linee parallele ad un ramo di curva piana algebrica, ed anzi ricordiamo come si può ottenere una di tali linee: Si fissa un segmento arbitrario, poi, in ogni punto di quel ramo, si considera la normale e su questa, da una parte e dall'altra del punto stesso, si porta quel certo segmento.

Il luogo di tutti i punti così ottenuti è ciò che dicesi « una linea parallela » a quel ramo, e quel certo segmento, che si è fissato da principio, si potrà chiamare « distanza di parallelismo » fra le due linee.

Consideriamo ancora il punto P insieme col segmento di normale PM e, come si è spiegato prima, facciamo percorrere a P tutto il ramo. Allora il punto M descriverà un tratto di una linea parallela a quel ramo.

Se quel ramo è tale che PM ritorni nella sua posizione iniziale, quando P l'ha percorso tutto, la linea parallela ad esso consterà di due rami: uno è quello che viene descritto dal punto M, l'altro è quello che si avrebbe, considerando, sulla normale al ramo in P, il segmento PQ, uguale ed opposto a PM, e poi, facendo descrivere da P, insieme col segmento PQ, tutto il ramo.

A moto terminato PQ tornerà anch'esso nella sua posizione iniziale, e il punto Q avrà, quindi, descritto tutto un secondo ramo della linea parallela.

Supponiamo, invece, che il ramo sia tale che, quando P l'ha percorso tutto, si ottenga l'inversione del segmento di normale PM; cioè, PM venga a fermarsi nella posizione opposta PQ. Allora il punto M ha descritto un arco di linea parallela che comincia in M e termina in Q. Se facciamo ora che P, sempre nello stesso senso, percorra il ramo una seconda volta, a moto finito, otterremo nuovamente l'inversione della normale e quindi il segmento PM, che prima s'era fermato in PQ, ritorna nella posizione iniziale PM. Contemporaneamente il punto M descrive un secondo arco della linea parallela che comincia in Q e termina in M, ed è chiaro che quest'arco, insieme coll'arco precedente, forma un ramo solo della linea parallela.

Lo spezzamento della linea parallela in due rami succede, quindi, solo quando, facendo percorrere a P tutto il ramo insieme col segmento di normale PM, questo non s'inverte, quando P ritorna nella sua posizione iniziale.

Usando allora del risultato ottenuto precedentemente, diremo:

Si abbia un ramo illimitato di una curva piana algebrica, dotato di singolarità qualunque. Allora lo spezzamento delle linee parallele ad esso in due rami succederà solo quando è pari il numero delle tangenti al ramo in punti proprî, le quali passano per un punto generico all'infinito.

Tenendo conto del numero dei contatti colla retta all'infinito, potremo dire che lo spezzamento delle linee parallele al ramo di curva fondamentale succede certo in questi due casi:

α) ramo di classe pari con un numero pari (zero incluso) di contatti colla retta all'infinito;

β) ramo di classe impari con un numero impari di contatti colla retta all'infinito.

Le linee parallele, invece, consteranno certo di un sol ramo in questi altri due casi:

γ) ramo di classe pari con un numero impari di contatti colla retta all'infinito;

δ) ramo di classe impari con un numero pari (zero incluso) di contatti colla retta all'infinito.

Si possono trovare facilmente alcuni esempi.

Si consideri una linea retta. Si ha così un primo esempio di ramo di classe pari senza contatti colla retta all'infinito.

Le linee parallele si dovranno spezzare in due rami, ed è ben noto che ciascuna si spezza in una coppia di rette.

Si consideri una circonferenza. Si ha così un secondo esempio di ramo di classe pari senza contatti colla retta all'infinito.

Le linee parallele dovranno spezzarsi, e noi sappiamo benissimo che ciascuna di esse si spezza in una coppia di circonferenze.

Più in generale lo spezzamento delle linee parallele in due rami succede per le coniche a centro; ma se si considera invece la parabola, le linee ad essa parallele consteranno di un ramo solo. Si avrà allora, infatti, un ramo di classe pari con un numero impari (uno) di contatti colla retta all'infinito.

Veniamo a curve del terzo ordine con punto doppio. Se questo punto doppio è una cuspide, la curva ha un ramo solo di (ordine impari e) classe impari. Allora, se la curva non è tangente alla retta all'infinito, le linee parallele consteranno di un ramo solo, mentre se la cubica fosse tangente alla retta all'infinito, le parallele avrebbero due rami.

Se il punto doppio è, invece, un ordinario nodo, la cubica ha un ramo solo di (ordine impari e) classe pari. Allora le linee parallele consteranno di due rami, oppure di un ramo solo, secondo che la cubica non è o è tangente alla retta all'infinito.

3. Osserviamo ora che si possano trovare curve piane algebriche di ordine n delle quali un ramo sia tagliato da certe rette del piano in n punti, o anche solo in più di $\frac{n}{2}$ punti, se n è pari, o in più di $\frac{n-1}{2}$ punti, se n è impari.

Allora, se si considerano delle linee parallele a questo ramo e si prende la distanza di parallelismo sufficientemente piccola, si potrà fare in modo che queste linee parallele siano tagliate da queste medesime rette in $2n$ punti o, almeno, in più di n punti, perchè è chiaro che su ciascuna di tali rette avremo, per ogni punto di sua intersezione colla curva fondamentale, due punti di intersezione colla curva parallela, situati da bande opposte di quello. Se succedesse allora che queste linee parallele fossero formate di un ramo solo, si potrebbe certamente affermare che o le curve parallele non si spezzano, o che, se si spezzano, certamente una delle parti è di ordine maggiore di n.

Ci serviremo di questa osservazione per discutere una congettura di Cayley precisamente sulle curve parallele ad una curva piana algebrica data.

Cayley afferma [1] che, quando è data una curva piana algebrica che veri-

[1] Cfr. Quarterly Journal of Pure and Applied Mathematics, vol. XI (1871). La Memoria di Cayley è intitolata: *On evolutes and parallel Curves*. Per la medesima Me-

fichi certe condizioni relativamente ai punti ciclici, le curve ad essa parallele si spezzano in due curve *tali che la curva data.*

Uno dei casi in cui, secondo Cayley, ha certo luogo questo spezzamento è il seguente.

Si consideri una curva piana algebrica avente nei punti ciclici del piano I, J singolarità qualunque, e indichiamo, se n è la classe di questa curva, con $n - \mathrm{I}$ e con $n - \mathrm{J}$ il numero delle tangenti condotte da I e J rispettivamente alla curva, escludendo la retta IJ e le tangenti alla curva in I o in J. Sono queste quelle che Cayley chiama *tangenti focali* della curva.

Ebbene: egli osserva che quando $n - \mathrm{I} = n - \mathrm{J} = o$, la curva parallela alla curva data ha ordine, classe, numero delle cuspidi e numero dei flessi doppi di quelli della curva data; per cui dice: « ciò porta all'assunto che la curva parallela si spezza in due curve tali che la curva data ». Anzi, usando della sua denominazione di tangenti focali, enuncia il precedente risultato dicendo:

« La condizione affinchè la curva parallela ad una una curva data si spezzi, è che la curva data non abbia tangenti focali ».

Orbene, applicando i risultati che abbiamo ottenuti, possiamo citare qualche esempio che contraddice l'ipotesi del Cayely. Il primo esempio lo ricavo dalla cardioide.

Come è noto la cardioide è una quartica piana dotata di tre cuspidi, una al finito e due all'infinito, e precisamente nei punti ciclici. La classe di questa curva è 3 e, se si considerano le tangenti che ad essa si ponno ulteriormente condurre dai punti ciclici, si vede che essa si trova nelle condizioni dell'ultimo enunciato di Cayley.

Ora, se noi prendiamo i punti reali della cardioide, essi costituiscono un unico ramo di classe dispari senza contatti colla retta all'infinito; per cui (applicando il teorema da noi precedentemente stabilito) è certo che le linee parallele a questo ramo consteranno di un ramo solo. Ora io posso tracciare rette che taglino quel ramo di cardioide in quattro punti e quindi, se la distanza di parallelismo è sufficientemente piccola, il ramo della parallela in otto punti. Ma allora come potrebbe questo unico ramo far parte di una curva del quarto ordine?

La parallela, che è di ottavo ordine, non potrà spezzarsi.

Un secondo esempio.

Consideriamo l'ipocicloide a tre cuspidi. È una curva del quarto ordine, di classe tre che è bitangente alla retta all'infinito nei punti ciclici. Anche essa è nelle condizioni dell'ultimo enunciato di Cayley.

---

moria si può vedere il volume VIII delle Collected Mathematical Papers of A. Cayley, pagg. 42 e 43. Cfr. anche G. Loria, *Spezielle algebraische und transscendente ebene Kurven,* nel capitolo: « Die Parallelkurven », a pag. 644.

I punti reali costituiscono un ramo unico di classe dispari senza contatti colla retta all'infinito; per cui, quindi, le linee parallele constano di un solo ramo. Ma ci sono rette che tagliano quel ramo dell'ipocicloide in quattro punti; quindi il ramo parallelo in otto punti, sempre, ben inteso, per distanze di parallelismo sufficientemente piccole, onde, come nell'esempio precedente, noi concluderemo che la parallela all'ipocicloide è una curva di ottavo ordine che non si spezza.

Ed ora la conclusione che si può trarre dai ragionamenti precedenti mi pare debba essere la seguente:

Nelle condizioni contemplate da Cayley, in generale, la linea parallela ad una curva piana algebrica non si spezza e, se pure in certi casi dovesse spezzarsi, non è nemmen detto che si debba spezzare in due curve dello stesso ordine della curva data.

Fisica. — *Le emanazioni del radio aumentano la conduttività dell'acqua* (1). Nota del dott. Ugo Grassi, presentata dal Socio A. Roiti.

L'aumento di conducibilità che acquistano i liquidi sottoposti alle radiazioni più penetranti emesse dalle sostanze radioattive fu studiato dalla Curie (2) con l'elettrometro e da Rubens e Kohlrausch (3) con il metodo del ponte. Questi ultimi trovarono che un'acqua di conducibilità iniziale $1{,}1.10^{-6}\,\Omega^{-1}$ assume un potere conduttore crescente con il tempo in maniera più rapida quando è sottoposta alle radiazioni di quando non lo è; e precisamente l'aumento, non costante, è dell'ordine di grandezza di $0{,}025.10^{-6}$ in due giorni di esposizione alle radiazioni e di $0{,}0050.10^{-6}$ nel caso contrario. Questo interessante risultato si può spiegare ammettendo che i raggi emessi dal radio modifichino gli strati del liquido immediatamente colpiti e che poi, per movimenti convettivi facili ad immaginarsi, tale modificazione si diffonda nella massa del liquido stesso. Le emanazioni delle sostanze radioattive devono avere pure un notevole potere ionizzante, ed anche tenuto conto della loro minima solubilità nell'acqua, è presumibile che l'acqua cambi in qualche modo di conduttività facendovi gorgogliare un gas carico di tali emanazioni.

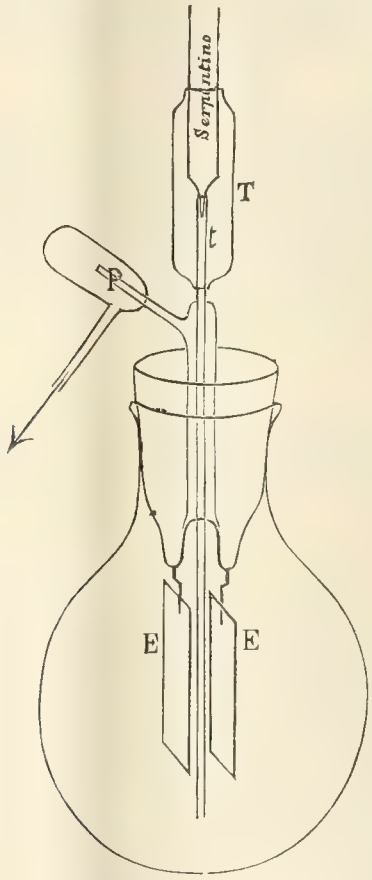
Feci a tal proposito alcune ricerche servendomi di un apparecchio in vetro di Jena della forma qui rappresentata (v. figura). L'apparecchio portava due elettrodi E di platino terso, ed era immerso in un bagno ad olio di vase-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisica del R. Istituto di studî superiori di Firenze.

(2) Thèse, 1904.

(3) Verh. d. D. Phys. Ges. (5), n. 15, 1903.

lina puro, immerso a sua volta in una grande vasca d'acqua delle dimensioni 50 × 50 × 40 cm.; la stanza da lavoro era così ben riparata, che la temperatura oscillava raramente di più che un decimo di grado durante la giornata. La lettura della temperatura del bagno di olio di vaselina era fatta



con un termometro in decimi, sul quale si potevano leggere comodamente a mezzo di un cannocchiale anche i centesimi di grado; essa non oscillava mai di più che 0,02° in un intervallo di sei ore. Le misure di conducibilità furono eseguite con il metodo del ponte e del telefono; in un lato del ponte era situato l'apparecchio in vetro che serviva alle esperienze, in quello adiacente una resistenza metallica di 10000 Ohm; gli altri due lati erano costituiti da un reocordo di 20 Ohm, precedentemente calibrato, più 84 Ohm aggiunti ad esso; uno dei vertici del ponte era messo a terra, e la capacità elettrostatica del vaso elettrolitico veniva compensata con un condensatore di capacità variabile inserito parallelamente alla resistenza di 10000 Ohm. Con questo artifizio, cui si aggiunga la precauzione di tenere l'apparecchio induttore lontano dal resto del ponte di circa metri 1,5, l'aggiustamento del contatto scorrevole si poteva fare con un errore ± 1 decimillesimo del reocordo stesso; nei dati di resistenza la quarta cifra era perciò certamente esatta.

L'acqua adoperata era ottenuta per doppia distillazione con aggiunta di traccie di acido solforico e permanganato potassico, il serpentino del distillatore era di stagno e veniva ad infilarsi nel tubo *t* dell'apparecchio elettrolitico; l'insieme veniva poi protetto ulteriormente da un manicotto T di vetro. Il tubo P, di efflusso, era pure protetto dall'aria nel modo indicato dalla figura. Del distillato si prendeva solo la porzione media e poichè si lasciava che per qualche tempo l'acqua che veniva dal serpentino circolasse nell'apparecchio, si raggiungeva un'energica lavatura dello stesso.

Le emanazioni venivano fatte gorgogliare attraverso all'acqua a mezzo di idrogeno, e siccome non era noto il comportamento dell' acqua sotto il gorgogliamento di questo gas, si presentava opportuno uno studio preliminare intorno ad esso. Era già noto che il gorgogliamento di aria pura aumenta la resistenza dell'acqua distillata (1), ma le osservazioni che ho avuto occasione di fare relativamente all'idrogeno, meritano di essere riferite. L'idrogeno era ottenuto dallo zinco ed acido solforico e veniva lavato attraverso H_2SO_4, $AgNO_3$, NaOH, NaOH. L'acqua appena distillata presentava una conducibilità di $3{,}410 \times 10^{-7}$ Ohm^{-1} a 22°,55 e di $3{,}493 \times 10^{-7}$ Ohm^{-1} a 22°,93. Il gorgogliamento dell'idrogeno produceva un notevole aumento della resistenza, tanto che dopo tre giorni circa di lento e regolare gorgogliamento l'acqua presentava una conducibilità due volte appena superiore a quella della migliore acqua ottenuta da Kohlrausch, ossia una conducibilità di $1{,}016.10^{-7}$ Ohm^{-1} a 23°,09 (2); e continuando il gorgogliamento, si manteneva costantemente ad un tale valore. Appena si interrompe il gorgogliamento, la conducibilità aumenta con una certa rapidità, peraltro tornando poi a metterlo in azione si ritorna ai valori primitivi con grandissima rapidità; si aggiunga a ciò che anche lo scuotere l'apparecchio cagiona un aumento della resistenza del liquido; questo mi induce a credere che l'aumento di resistenza prodotto con il trattamento descritto non sia esclusivamente da imputarsi ad uno spostamento di tracce minime di anidride carbonica sciolta nell'acqua; non credo poi che con il gorgogliamento si fosse finora raggiunto il limite al quale io ho potuto arrivare.

Le emanazioni si ricavano da due milligrammi di bromuro di radio dato per puro dalla Chinin-Fabrik di Braunschweig. Essi erano posti in una piccola boccia di Woolf attraverso la quale passava l' idrogeno purificato come precedentemente; prima di mandare le emanazioni nel vaso elettrolitico, si aveva cura di lasciare che l'idrogeno circolasse per qualche tempo; poi si chiudeva il tubo di efflusso con un rubinetto smerigliato e si lasciava riposare l'apparecchio; in tal maniera l'idrogeno che riempiva la boccia di Woolf

(1) Kohlrausch, Wied. Ann. 44, 583 (1891); Pfeiffer, Wied. Ann. 37, 539 (1889).

(2) L'acqua ottenuta da Kohlrausch alla medesima temperatura possedeva la conducibilità di $0{,}492.10^{-7}$.

si caricava di emanazioni; per effetto del gorgogliamento delle emanazioni la conducibilità aumentava rapidamente, come risulta dal seguente prospetto:

Temperatura 22°,93 ± 0,01

Tempo	0^m	30^m	60^m	65^m	70^m	75^m	85^m	95^m	110^m
Conduc.	1,016	1,130	1,359	1,495	1,846	1,982	2,060	2,110	$2,223 \times 10^{-7}$ Ohm^{-1}

Tempo	140^m	170^m	235^m	365^m	500^m	960^m
Conduc.	2,287	2,407	2,601	2,765	2,775	$3,056 \times 10^{-7}$ Ohm^{-1}

L'aumento di conducibilità non è peraltro costante, esso sembra dipendere dal tempo per cui l'idrogeno destinato a caricarsi di emanazioni è rimasto a contatto con il radio; così, ad esempio, avendolo lasciato per circa due settimane partendo da un'acqua della conducibilità $3,010.10^{-7}$ ottenni un'acqua della conducibilità di $1,090.10^{-6}$ Ohm^{-1}. L'aumento cospicuo di conducibilità mi fece sulle prime sospettare che del bromo si liberasse per avventura dal bromuro di radio; imaginando però che il bromo entrasse in soluzione allo stato di acido bromidrico, si sarebbe dovuto avere uno sviluppo di almeno $0,8.10^{-4}$ gr. circa di bromo (1); quantità troppo notevole, data la esigua quantità del composto; ma ho eseguita una prova che mi sembra anche più decisiva, inquantochè ho lavato le emanazioni stesse attraverso nitrato di argento e soda concentrata ed ho ottenuto il seguente andamento (2):

Tempo	0	80^m	140^m	200^m	230^m	440^m
Conduc.	1,016	1,138	1,167	1,189	1,203	$1,288 \times 10^{-7}$ Ohm^{-1}

È mio proposito di proseguire queste ricerche preliminari allo scopo di vedere se le emanazioni hanno pure influenza sulla conducibilità degli elettroliti sciolti nell'acqua. Si dovrà perciò scegliere qualche elettrolito assai debole (come l'anilina ed il fenolo); ho ancora intenzione di indagare il comportamento delle emanazioni verso solventi diversi dall' acqua, e con gas diversi dall'idrogeno, ed in particolare il loro comportamento verso l'acetone e l'acetilene che è in esso solubilissimo. Queste ulteriori ricerche potranno rivelare in modo deciso quale contributo portino al fenomeno osservato, i gas che sviluppano le sostanze radifere specialmente in presenza di umidità.

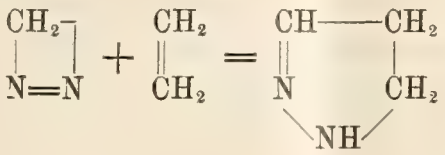
(1) L'apparecchio conteneva 300 cm.³ circa di acqua e la conducibilità molecolare dell'acido bromidrico è di circa 386 Ohm^{-1}.

(2) Non è presumibile che le acque di lavaggio assorbiscano una quantità così cospicua di emanazioni quale risulterebbe dai numeri del prospetto confrontati con i precedenti; si deve peraltro notare che l'idrogeno riduce il nitrato d'argento, e l'argento metallico così generato può benissimo assorbire una parte notevole di emanazioni rimanendo a sua volta radioattivo.

Chimica. — *Azione del diazometano sull'etilene e sul diallile* [1]. Nota di E. Azzarello, presentata dal Socio A. Borzì.

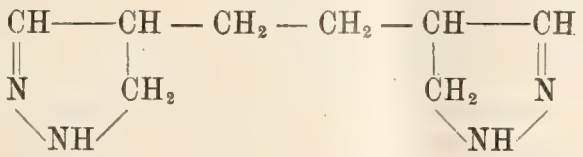
Fra le diverse sostanze che si son fatte sinora reagire col diazometano non figurano gl'idrocarburi a legame etilenico. H. von Pechmann nella sua seconda comunicazione sul diazometano [2] dice solo di sfuggita che questo ultimo non esercita sull'etilene alcuna notevole azione.

Avendo ripetuto l'esperienza in proporzioni relativamente grandi, ho potuto constatare che il diazometano, come era da prevedersi, reagisce coll'etilene come generalmente con tutti i composti contenenti atomi di carbonio uniti per più di una valenza, addizionandosi cioè e dando luogo nel caso attuale alla pirazolina



che si dimostra identica a quella ottenuta da Wirsing [3], come mi risulta dallo studio del cloridrato.

Anche col diallile, il diazometano fornisce una sostanza azotata per la quale si attenderebbe la seguente costituzione



ma data la sua massima decomponibilita, non mi fu possibile ottenere una quantità sufficiente di prodotto puro per eseguire anche una semplice analisi e tanto meno uno studio.

Diazometano ed etilene.

50 cc. di soluzione eterea di diazometano (da 6 cc. di nitrosometilcarbammatoetilico) furono posti in un grande tubo da saggio, della capacità

(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto chimico di Palermo.

(2) Berichte *28*, 855.

(3) Jour. f. prak. Ch., *50*, 540.

di 100 cc. circa, ben raffreddato con sale e neve, e munito di refrigerante ascendente e di un tubo adduttore che arrivava sino al fondo. Così ho fatto lentamente passare attraverso al liquido etereo una corrente di etilene secco.

Dopo circa venti ore la colorazione gialla del diazoidrocarburo non era scomparsa, ciò non pertanto cessai di far passare etilene e saturai il liquido con acido cloridrico gassoso secco. Si decompose così l'eccesso del diazocomposto e si separò una sostanza bianca che raccolsi su filtro, lavai bene con etere anidro e seccai nel vuoto su acido solforico e calce. Il filtrato lasciò per svaporamento un po' di residuo giallognolo. La quantità di sostanza ottenuta per ognuna di queste preparazioni ammontò a gr. 0,4 circa. Essa è identica al cloridrato della pirazolina descritto da Wirsing [1]: fonde a 128-129° decomponendosi a più elevata temperatura, è igroscopica, con cloruro platinico in soluzione alcoolica dà precipitato giallo e colora in giallo intenso la cellulosa (reazione caratteristica). All'analisi:

I. Gr. 0,0605 di sostanza diedero cc. 14,2 di azoto a 20° e 748 mm.

II. Gr. 0,0812 di sostanza diedero gr. 0,1110 di AgCl.

Su 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $C_3H_6N_2 \cdot HCl$
	I	II	
Azoto	26,42	—	26,29
Ac. cloridrico	—	34,75	34,27

Il cloridrato fu aggiunto con soluzione concentrata di idrato potassico, estrassi quindi con etere e seccai la soluzione eterea, che divisi in due porzioni: la prima trattata con acido picrico mi fornì il picrato della pirazolina fusibile a 130°, la seconda evaporata all'aria lasciò un po' di residuo liquido di odore leggermente ammoniacale e che dà un precipitato bianco con nitrato di argento (pirazolina).

Diazometano e diallile.

A porzioni di soluzione eterea di diazometano, ottenuto da 11 cc. di nitrosometilcarbammatoetilico, aggiunsi gr. due di diallile [2]. Dopo 24 ore il colore del diazoidrocarburo essendo scomparso, fu svaporato l'etere e si ottenne un residuo liquido poco scorrevole, che non solidificò nè per forte raffreddamento, nè per prolungato soggiorno su acido solforico nel vuoto. Lo sottomisi allora a distillazione a pressione ridotta riscaldandolo a bagnomaria con grande precauzione; ma ad un tratto il prodotto si decompose con produzione di densi fumi ed arrivai ad ottenere solo qualche goccia di olio che distillò fra 70-80° a 28 mm. di pressione. Esso ha odore spiacevole penetrante, ha reazione nettamente alcalina, contiene azoto e dà con acido cloroplatinico un precipitato giallo.

(1) Loc. cit.

(2) Ottenuto per distillazione secca del jodomercurallile secondo Linnemann (Ann. ch. ph. *140*, 180) e Sorokin (Jour. f. pr. Ch. *23*, 5).

Chimica. — *Azione dell'idrossilammina sull'etere diacetil-malonico* [1]. Nota di F. Carlo Palazzo e E. Carapelle, presentata dal Socio A. Borzì.

L'etere diacetil-malonico fu ottenuto per azione del cloruro di acetile sul sale sodico dell'etere malonico [2]; infatti, questa reazione si presta di preferenza alla preparazione del derivato diacetilico. Dopo rigoroso frazionamento a pressione ridotta, necessario per eliminare del tutto il derivato monoacetilico, il nostro prodotto bolliva a $172°_{28mm.}$ [3] e non si colorava col cloruro ferrico.

Anche per l'etere diacetil-malonico si trovò molto opportuno fare reagire l'idrossilammina libera in soluzione metilica, ed operare nel resto esattamente come nel caso dell'etere acetil-malonico [4].

A due molecole di idrossilammina in soluzione metilica (distillata a 100 mm.) veniva aggiunta una molecola di etere diacetil-malonico, e dopo un riposo di 24 ore il liquido si teneva a ricadere per qualche ora. Dopo di ciò si distillava la massima parte dell'alcool, e si estraeva il residuo con acqua calda a 70-80°. Il liquido acquoso, separato in imbuto a rubinetto da un olio giallo *non azotato*, insolubile (un miscuglio di eteri mono- e diacetil-malonico), veniva ridotto poi a piccolissimo volume, mantenendosi nel vuoto su acido solforico.

Le varie porzioni di sostanza separate dal liquido, dopo cristallizzazione dall'acqua, si mostrarono sotto ogni rapporto identiche al prodotto $C_7H_9O_4N + H_2O$ ricavato dall'azione dell'idrossilammina sull'etere acetil-malonico.

Gr. 1,1839 di sostanza cristallizzata dall'acqua, secca all'aria, mantenuti nel vuoto sopra acido solforico fino a costanza di peso, diminuirono di gr. 0,1130.

Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_7H_9O_4N + H_2O$
H_2O	9,54	9,52

Gr. 0,5015 di sostanza *con acqua di cristallizzazione*, secca all'aria, richiesero per la neutralizzazione gr. 0,23139 di idrato di bario in soluzione N/10 (27 cmc.) corrispondenti a gr. 0,0459 di — OH.

(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto chimico di Palermo.

(2) Journ. f. prakt. Chemie, *37*, 475 (1888).

(3) Cfr. Brühl, Journal f. pr. Chemie. *50*, 136 (1894).

(4) Vedi la Nota precedente: *Azione dell' idrossilammina sull'etere mono-acetil-malonico.*

Su cento parti:

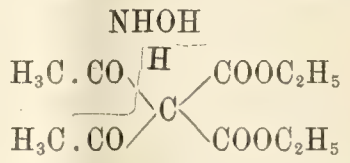
	Trovato	Calcolato per $C_7H_8O_3N(OH)+H_2O$
. OH	9,13	8,99

Gr. 0,2183 di sostanza *anidra* richiesero per la neutralizzazione gr. 0,07214 di KOH (cmc. 12,2 di soluzione a 5,913 °/₀₀) corrispondenti a gr. 0,0219 di . OH.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_7H_8O_3N.(OH)$
. OH	10,03	9,94

Avuto riguardo al fatto osservato da Schott (1) che la fenilidrazina agisce sull'etere diacetilmalonico saponificando un gruppo acetilico sotto forma di β. acetil-fenilidrazide e rigenerando etere monoacetilico (da cui si forma poi il derivato pirazolonico), la formazione dall'etere diacetilmalonico, del composto $C_7H_9O_4N$, invece di uno a C_9, fa prevedere un' analoga eliminazione di uno degli acetili sotto forma di acido acetidrossammico:



La previsione è confermata dall'esperienza; infatti, nel liquido acquoso di estrazione, svaporato nel vuoto a piccolissimo volume e separato dai cristalli del composto isoxazolonico, è contenuto l'acido acetidrossamico. Questo, essendo deliquescente e contenendo piccole quantità di impurezze, non cristallizza, ma lo si può isolare, come tutti gli acidi idrossammici, precipitandolo con acetato di rame (2). Decomposto, nella maniera solita, il sale di rame così ottenuto, si ebbe uno sciroppo denso, colorato in giallo, che col soggiorno nel vuoto su acido solforico, si solidificò in una massa cristallina appena colorata. Estraendo questa con etere acetico — da cui l'acido acetidrossamico cristallizza assai bene — si ottennero dei cristalli laminari, trasparenti, affatto identici nella forma e nelle proprietà con l'acido acetidrossamico (3). Mantenuti nel vuoto su acido solforico essi divennero opachi e mostrarono il punto di fusione 88°, come l'acido aceto-idrossamico anidro.

(1) Berichte *29*, II, 1993 (1896).

(2) Tracce del prodotto $C_7H_9O_4N$, ancora contenute nel liquido, rimangono in soluzione, giacchè questa sostanza precipita con i sali di rame soltanto in soluzione neutra.

(3) Per il confronto, l'acido acetidrossamico venne cristallizzato pure dall' etere acetico.

In una precedente Nota [1] è stato supposto che il prodotto $C_7H_9O_4N$, risultante dall'azione dell'idrossilammina sugli eteri acetil-malonici, si formi dall'etere dimetilpirondicarbonico in virtù di idrolisi nelle quali intervengono soltanto gli elementi dell'idrossilammina. La supposizione è giustificata dal fatto che lo stesso prodotto $C_7H_9O_4N$ prende origine dall'etere di Conrad e Guthzeit (sempre assieme ad etere acetacetico) non soltanto in soluzione leggermente alcalina, ma anche in soluzione acetica, od in presenza di ammoniaca, la quale, come è noto, non produce idrolisi del nucleo pironico.

A due molecole di acetato d'idrossilammina, ottenuta nel consueto modo, da acetato d'argento e cloridrato di idrossilammina, venne aggiunta una molecola (gr. 2) di etere dimetil-piron-dicarbonico finamente polverizzato. Dopo alcune ore di agitazione la soluzione era perfetta. Una metà del liquido leggermente alcalinizzata con potassa, venne allora distillata; il distillato, che era evidentemente scevro di etere dimetil-piron-dicarbonico, venne reso leggermente alcalino con potassa e nuovamente distillato, nelle prime porzioni furono identificati l'acetone e l'alcool provenienti dalla scissione chetonica dell'etere acetacetico. L'altra metà del liquido di reazione venne ridotta a piccolo volume mantenendosi nel vuoto su acido solforico. Si separarono allora dei cristallini duri e lucenti del composto $C_7H_9O_4N + H_2O$.

In presenza di ammoniaca alcoolica, l'azione dell'idrossilammina sull'etere di Conrad e Guthzeit dà pure luogo al prodotto $C_7H_9O_4N$. Se si impiegano molecole uguali di etere e di cloridrato di idrossilammina e la loro soluzione, concentrata, in alcool assoluto si soprassatura con ammoniaca gassosa, dopo svaporamento si ottengono, in quantità presso a poco uguali, il sale ammonico del composto $C_7H_9O_4N$ e l'etere lutidon-dicarbonico, il quale ultimo proviene dall' azione dell' ammoniaca. L' isolamento del composto $C_7H_9O_4N$ dal prodotto grezzo della reazione non offre difficoltà: trattando quest'ultimo con una quantità non eccedente di acqua, l'etere lutidondicarbonico rimane indietro [2]; dal filtrato, per aggiunta di acido cloridrico diluito, si precipita il composto $C_7H_9O_4N$ che dopo una semplice cristallizzazione dall'acqua è perfettamente puro.

Adoperando due molecole di cloridrato d'idrossilammina sopra una molecola di etere pironico, non si forma traccia dell'etere lutidon-dicarbonico, mentre si ottiene con buon rendimento il sale ammonico del prodotto $C_7H_9O_4N$.

(1) *Azione dell'idrossilammina sull'etere dimetil-piron-dicarbonico.* IV Nota, questi Rendiconti, 2° sem. 1905, fasc. 4°, pag. 244.

(2) Dopo una sola cristallizzazione dall'alcool, fonde con precisione a 220°.

Fisiologia. — *Esperienze fatte sull'uomo respirando contemporaneamente* CO_2 *e* O_2 *alla pressione barometrica di 122^{mm} corrispondente all'altitudine di 14,582 metri.* Nota del dott. A. Aggazzotti [1] presentata dal Socio A. Mosso.

Nelle grandi ascensioni aereostatiche, ed in quelle sulle alte montagne i sintomi di malessere prodotti dalla rarefazione dell'aria sono press'a poco gli stessi che si hanno sotto alla campana pneumatica: perchè dipendono in entrambi i casi dall'anossiemia e dall'acapnia.

P. Bert [2], considerando l'asfissia come unica causa del malessere, consigliava di aumentare la tensione parziale dell'ossigeno quando diminuiva la pressione barometrica; nelle nostre esperienze sull'orang-utan questo mezzo si è mostrato insufficiente, e vedemmo che secondo la dottrina del Mosso [3] fu necessario aggiungere l'anidride carbonica all'aria respirata per combattere i fenomeni dell'acapnia.

Respirando una miscela di aria contenente il 67,51 % di ossigeno e l'11,60 % di anidride carbonica, una scimmia potè raggiungere, senza alcun disturbo, la pressione di 96 mm. equivalenti ad un'altezza sul livello del mare di 16,500 metri. Col solo ossigeno non si potè superare l'altezza di 14,331 metri.

Non superando gli aereonauti e tanto meno gli alpinisti un'altezza di 16,500 metri, sarà loro sufficiente una miscela che contenga il 70 % di O_2 e il 12 % di CO_2 per scongiurare ogni pericolo.

Ho voluto provare sopra me stesso, con una serie di esperienze, la dottrina dell'acapnia, sottoponendomi nella campana pneumatica alle più forti depressioni barometriche che siansi fino ad ora sopportate dall'uomo. Ricorderò che nel 1875, Croce-Spinelli e Sivel, morirono nella navicella di un pallone aereostatico dopo aver raggiunto l'altezza di 8,600 metri; che Süring e Berson nel 1901 perdettero entrambi la coscienza in un'ascensione aereostatica, nella quale erano abbondantemente provveduti di ossigeno, quando toccarono 10,800 metri. Il professore Mosso giunse senza inconvenienti nella campana pneumatica fino all'altezza di 11,650 metri. Servendomi dell'anidride carbonica e dell'ossigeno, giunsi nella medesima campana fino ad una depressione che corrisponde all'altezza di 14,589 metri.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di fisiologia della R. Università di Torino.

(2) P. Bert, *La Pression Barométrique*, Paris, 1878, pag. 746.

(3) Mosso, *Fisiologia dell'uomo sulle Alpi*, pag. 389, Treves, Milano, 1898; Mosso, *L'anidride carbonica come rimedio nel male di montagna.* R. Acc. dei Lincei, 1° sem. 1905, pag. 308.

Riferisco adesso le esperienze che feci sopra me stesso nella grande campana di ferro dell'Istituto fisiologico di Torino alta m. 1,85 e larga m. 0,80, nella quale io potevo stare comodamente in piedi o seduto. La campana aveva lateralmente una finestra, chiusa da un vetro molto spesso, che dava luce nell'interno.

La rarefazione dell'aria veniva fatta da due grosse pompe che funzionano per mezzo di un motore elettrico. L'apparecchio è descritto minutamente e rappresentato nella *Fisiologia dell'Uomo sulle Alpi* di Mosso a pag. 316.

Essendo le due pompe molto potenti, la rarefazione sotto alla campana sarebbe stata troppo rapida, se contemporaneamente non si fosse lasciato entrare una corrente d'aria attraverso una chiavetta: bastava regolare questa per far progredire la rarefazione a nostro piacimento. Un manometro a mercurio nell'interno della campana serviva per conoscere la pressione.

Nella prima esperienza la miscela d'aria che avevo preparato conteneva 67,07 % di ossigeno e 12,70 %, di CO_2, di essa ne tenevo 500 litri entro un gasometro ad acqua. Avrei potuto come feci nelle esperienze sull'orang-utan, mettere in comunicazione la campana pneumatica col gasometro e, mentre avveniva la rarefazione, lasciare rinnovare l'aria della campana con quella della miscela. La depressione nell'interno si sarebbe medesimamente prodotta, pur di lasciar entrare minor aria di quella che ne veniva aspirata dalle pompe. In questo modo, però, essendo grande la capacità della campana, sarebbe stato necessario un tempo molto lungo ed una quantità molto maggiore di 500 litri di aria artificiale per cambiare quella della campana, e per mantenere una buona ventilazione. Modificai perciò l'esperienza in modo da non respirare l'aria della campana, ma da poter respirare direttamente l'aria della miscela proveniente dal gasometro. A tale scopo, durante la rarefazione, lasciavo entrare attraverso un rubinetto applicato alla parete di ferro della campana, la miscela d'aria del gasometro e la raccoglievo nell'interno della campana entro un sacco di membrana animale della capacità di 50 litri circa. Pel disquilibrio di pressione fra l'interno della campana e l'interno, il sacco si riempiva rapidamente e sarebbe anche scoppiato se, quando era pieno, non si fosse chiuso il rubinetto. Durante la rarefazione io respiravo direttamente quest'aria raccolta nel sacco. A questo scopo mi applicavo sulla faccia una maschera di guttaperca, modellata espressamente e che aderiva in modo esatto alla pelle per mezzo di un bordo di mastice da vetrai: la maschera con un pezzo di tubo di gomma era messa in comunicazione con due valvole di Müller. Queste davano all'aria respirata una corrente costante ed essendo la valvola che si apriva nell'inspirazione in comunicazione col sacco, veniva introdotta nei polmoni la pura aria artificiale che vi era raccolta. L'aria espirata veniva emessa direttamente nella campana.

Con questo metodo non avevo più la preoccupazione che la ventilazione fosse sufficientemente attiva per mantenere pura l'aria nella campana. Per arrivare ai massimi gradi di rarefazione, potevo togliere anche completamente la ventilazione e lasciare che nella campana entrasse solo quel tanto di aria artificiale che respiravo.

Nella prima esperienza volli studiare oltre l'azione simultanea dell'O_2 e del CO_2 sul malessere, anche le modificazioni che avvenivano nella meccanica respiratoria alle diverse pressioni. Avevo perciò intercalato fra le valvole di Müller e il pallone di membrana animale, un contatore ad acqua che misurava la quantità di aria introdotta nei polmoni ad ogni inspirazione. La resistenza che si aveva respirando attraverso le valvole e il contatore era piccola, essendo quest'ultimo sensibilissimo: essa non superava due centimetri d'acqua. Il quadrante del contatore era rivolto verso la finestra della campana, in modo che dall' esterno un inserviente poteva vedere e leggere gli spostamenti della sfera ad ogni atto respiratorio; con un cronometro poi determinava quanti atti respiratorî faceva al minuto, contando gli spostamenti della sfera.

In questa esperienza non cominciai a respirar l'aria della miscela subito al principio della rarefazione, ma soltanto quando erano comparsi i primi sintomi di malessere, perchè volli vedere sull'uomo, come avevo già fatto sull'orang-utan, come agiva la miscela di CO_2 e O_2 sul malessere, quando questo si era già manifestato. Per non affaticarmi feci l'esperienza stando seduto; il contatore e le valvole di Müller li tenevo su un piccolo tavolino all'altezza del mio viso.

La quantità d'aria respirata in un minuto primo ed il numero degli atti respiratorî rappresentano i valori medii di parecchie determinazioni.

Alle ore 16 andai sotto alla campana e incominciai l'esperienza; prima però di fare la rarefazione determinai la quantità d'aria che respiravo al minuto e la frequenza del respiro alla pressione normale.

Ore 16. Pressione 740^{mm}. Respiro l. 7,400 al m'; frequenza del respiro 13 al m', per ogni atto respiratorio introduco nei polmoni cc. 569 di aria.

Ore 16 5'. Pressione 740. Incomincia la rarefazione, la temperatura sotto la campana è di 16° cent.

Ore 16 10'. Pressione 640. Respiro l. 6,911 al m', frequenza 13 ½ al m, aria introdotta nei polmomi ogni atto respiratorio 531 cc.

Ore 16 20'. Pressione 540. Aria respirata al m' l. 7,029, ogni atto respiratorio cc. 543, frequenza 13 al m'. Sto benissimo.

Ore 16 31'. Pressione 440. Aria respirata in un mimuto l. 8,391, ogni atto respiratorio cc. 599, frequenza 14 al minuto. Non provo alcun sintomo di malessere, non sento fatica nel respirare attraverso il contatore.

Ore 16 40'. Pressione 360. Quasi improvvisamente mi sento stanco e spossato, faccio fatica a sorvegliare l'esperienza, ho il capo pesante che mi

duole. Le mani sono fredde e coperte di sudore, mentre alla faccia provo un senso di grande calore.

Metto in comunicazione il contatore col sacco di membrana animale e comincio a respirare l'aria della miscela (essa contiene 67,07 di ossigeno e 12,70 % di CO_2).

Ne provo subito un grandissimo sollievo, un benessere generale, in pochi minuti ritorno nelle condizioni in cui ero al principio dell'esperienza, solo la respirazione è più attiva: al m′ respiro l. 12,968, ogni atto respiratorio 518 cc., la frequenza è di 25 atti al m′.

Ore 17. Pressione 340. Aria respirata al m′ l. 13,978, ogni atto respiratorio cc. 582, frequenza 24 al m′. Sto sempre bene.

Ore 17 10′. Pressione 260. Aria respirata al m′ l. 13,012, ogni atto respiratorio cc. 608, frequenza 23 al m′. Nessuna sensazione di malessere.

Ore 17 18′. Pressione 166. Respiro litri 11,655 al m′, ogni atto respiratorio cc. 529, frequenza 22 atti al m′. La forte rarefazione non mi dà nessun disturbo, la mente è lucida, scrivo su un pezzo di carta di aumentare liberamente la rarefazione perchè sto bene e lo faccio leggere all'inserviente attraverso il vetro della finestra.

Ore 17 22′. Pressione 140. In un minuto respiro litri 12,411, ogni atto respiratorio cc. 528, frequenza 23 ½ al m′. Vorrei ancora aumentare la rarefazione, ma l'inserviente mi fa segno che vi è poca aria ancora nel gasometro; per non rimanere senza, incomincio la ricompressione. Alla pressione di 140^{mm} equivalenti ad un'altezza di 13,491 m. io non provavo nessun sintomo di malessese, potevo stare attento all'esperienza, le forze erano normali, non avevo palpitazione di cuore, solo le labbra tremavano ad ogni inspirazione. Sul principio della ricompressione respirai l'aria della miscela, poi aria atmosferica pura. Alle ore 17,40 la pressione era ritornata normale, ed escii dalla campana senza risentirmi menomamente della forte rarefazione raggiunta.

Respirando aria atmosferica normale ho provato i primi sintomi di malessere alla pressione di 360mm, quando la tensione parziale dell'ossigeno era scesa da 154,6mm. a 75,2mm di Hg. Per aver questa rarefazione bisogna sollevarsi nell'aria a 5,959 m. sul livello del mare. Respirando l'aria artificiale col 67,07 di O_2 e 12,70 di CO_2 il malessere scomparve completamente e potei arrivare e rimanere parecchi minuti alla pressione di 140 mm. corrispondente ad un'altezza di m. 13,491 m. senza risentirmene. La tensione parziale dell'ossigeno era di 93,89 mm di Hg., e quella dell'anidride carbonica 17,78 mm.

La quantità d'aria respirata in un minuto primo rimase press'a poco normale fino alla pressione di 490 mm., la frequenza del respiro non cambiò affatto. Solo oltre questa rarefazione la quantità d'aria respirata e la frequenza incominciarono ad aumentare, esse diventarono tanto più forti quanto

più noi ci avvicinavamo alla pressione alla quale si sono manifestati i sintomi di malessere.

Abbiamo veduto nelle esperienze sull'orang-utan che la reazione dei centri respiratorî segna l'inizio dell'anossiemia e dell'acapnia prodotte dalla rarefazione, e che questa reazione può in parte essere un compenso all'una e all'altra. Quaudo incomiuciai a sentirmi male la reazione dei centri respiratorî era divenuta molto forte; ma non ho potuto determinare la quantità d'aria respirata in un minuto e la frequenza, perchè preoccupato dallo stato di depressione e intontimento in cui mi trovavo e dal dolore al capo che andava rapidamente crescendo, incominciai a respirare subito l'aria della miscela, senza prima determinare di quanto era aumentata la ventilazione polmonare. Respirando l'aria della miscela, la profondità e la frequenza si mantennero superiori al normale; ciò dipende dalla forte tensione parziale del CO_2 nell'aria inspirata, che è di 45,72 mm. di Hg. Col diminuire della pressione noi vediamo infatti che il respiro diventa meno intenso.

§ 2.

Nella seconda esperienza che ora descriverò, respirando una miscela di anidride carbonica e ossigeno, ho raggiunto una rarefazione ancora più forte. In questa esperienza ho studiato se avvenivano modificazioni nella pressione sanguigna e nella frequenza del polso.

La tecnica che ho seguito è quella stessa dell'esperienza precedente; solo che non volendo misurare l'aria respirata, non adoperai il contatore e per mezzo delle valvole di Müller respiravo direttamente l'aria della miscela contenuta nel pallone di membrana animale: la resistenza così era minore.

Per valutare la pressione del sangue usai lo sfigmomanometro di Riva-Rocci: questo apparecchio era quello che meglio mi poteva servire, perchè occupava poco spazio e perchè con esso potevo da solo fare le determinazioni della pressione. Avevo applicato l'anello cavo di gomma sul terzo medio del braccio sinistro, e colla mano destra manovrando l'insufflatore a doppia palla aumentavo la pressione nel bracciale fino che la colonna di mercurio mi segnasse un valore superiore alla pressione sanguigna; poi colla stessa mano, mentre la pressione lentamente diminuiva, determinavo il momento in cui ricompariva il polso radiale sinistro. Il braccio che portava l'anello di gomma era tenuto semi-flesso ed appoggiato su un piccolo tavolo, i muscoli erano completamente rilasciati.

Avevo preparato nel gasometro 500 litri di aria che contenevano 67,86 % di ossigeno e 13,39 % di anidride carbonica. Non incominciai subito a respirare quest'aria al principio dell'esperienza, perchè la tensione parziale del CO_2 sarebbe stata troppo forte; solo alla pressione di 442 mm. misi in comunicazione le valvole di Müller col sacco di membrana animale e incominciai a respirare l'aria della miscela.

Ore 15 55.′ Vado sotto alla campana pneumatica, la pressione normale è 742 mm. la temperatura 18,5°. Prima di incominciare la rarefazione, determino la pressione sanguigna e trovo 148 mm. 155 mm. 147 mm. Il polso è 88 il respiro 15 al m′.

Ore 16. Incomincio la rarefazione.

Ore 16 6′. Pressione 642^{mm}. Aumento la ventilazione in modo che la pressione rimanga costante, poi faccio una nuova determinazione della pressione sanguigna: trovo 158, 158, 153, 154 mm. Il polso è 90 e il respiro 16.

Ore 16 15′. Pressione 542. La pressione sanguigna è 155, 154, 155 mm. Il polso 92, la frequenza del respiro 16 al m′.

Ore 16 22′. Pressione 442. Lo sfigmomanometro mi dà i seguenti valori: 154, 153, 156, 154 mm. Il polso è ancora 92, la frequenza del respiro 17.

Non provo nessun sintomo di malessere.

A questa pressione incomincio a respirare l'aria della miscela, la tensione parziale del CO_2 è ancora molto alta, 59,18 mm., e la respirazione diventa molto profonda e frequente. Sento il sapore acre dell'acido.

Faccio una nuova determinazione della pressione del sangue e trovo 168, 168, 175; il polso è sempre 92, il respiro è 23 al minuto.

Ore 16 41′. Pressione 342. Non sento più il sapore acre del CO_2, non provo alcun sintomo di malessere, la respirazione è sempre molto profonda. La pressione del sangue è 164, 168, 167 mm.; il polso 100, la frequenza del respiro 22 al minuto.

Ore 16 54′. Pressione 242. La respirazione è meno profonda; la pressione del sangue 163, 158, 158 mm.; il polso 104, la frequenza del respiro 22 al minuto.

Ore 17 8′. Pressione 162. La rarefazione si compie ora molto lentamente, la temperatura è 20,4°; non ho alcun malessere, essendo diminuita la tensione parziale di CO_2 e non essendo più tanto forte lo stimolo a respirare, mi sento meglio di quanto ho incominciato a respirare la miscela. La pressione del sangue è 158, 150, 156 mm., il polso 110, la frequenza del respiro 20 al minuto.

Ore 17 14′. Pressione 142. Non mi risento affatto della diminuita pressione; la pressione del sangue è 156, 164, 165 mm., il polso 106, la frequenza del respiro 18 al minuto.

Ore 17 18′. Pressione 122. L'inserviente mi fa leggere un biglietto dove ha scritto che nel gasometro v'è ancora poca aria e che bisogna fare l'ultima determinazione della pressione. La pressione del sangue è 160, 154, il polso 116: la frequenza del respiro 17.

Avrei potuto resistere ad una rarefazione più forte perchè io stavo ancora benissimo, la mente lucida, la vista normale, i movimenti sicuri, non avevo tremiti alle labbra come l'esperienza precedente, non provavo alcuna sensazione di calore al viso.

La temperatura era arrivata a 21°.

Alle ore 17,25 apro un rubinetto e lascio entrare aria sotto alla campana, la pressione aumenta gradatamente. Continuo a respirare l'aria della miscela fino alla pressione di 342 mm.; poi, levatomi la maschera, respiro l'aria della campana. Mentre la pressione aumenta, il capo incomincia a dolermi. In 22 minuti la pressione ritorna normale, prima di uscire dalla campana misuro la pressione del sangue ed ho questi valori: 140, 143, 142, 143 mm., il polso è 82, la frequenza del respiro 16 al minuto.

La rarefazione raggiunta in questa esperienza corrisponde ad un'altezza di 14,589 m., rarefazione non ancora raggiunta da alcuno. Essa si è mostrata perfettamente innocua, giacchè una mezz'ora dopo che ero uscito dalla campana era svanito anche il male al capo che mi era venuto durante la ricompressione; alla sera mangiai col solito appetito.

Dalle determinazioni fatte collo sfigmomanometro risulta che la pressione sanguigna rimase press'a poco normale durante tutta l'esperienza, essa ha gli stessi valori quando la pressione è 742 mm. e quando è 122 mm. Un leggero aumento della pressione si è osservato quando incominciai a respirare l'aria della miscela, ma i valori gradatamente ritornarono normali. Ciò concorda coi risultati ottenuti dalla maggior parte di ricercatori che ammettono che la pressione del sangue, sotto l'azione della diminuita pressione barometrica, non subisce cambiamenti se essa non arriva ai limiti incompatibili colla vita.

Una leggera diminuzione della pressione sanguigna si sarebbe osservata non appena la pressione era ritornata normale, ma la differenza fu di pochi millimetri. La frequenza del polso andò gradatamente crescendo col progredire della rarefazione, fino ad arrivare ad un massimo di 116 pulsazioni al minuto. La frequenza del respiro al minuto, che era salita da 17 a 23 quando incominciai a respirare l'aria della miscela, diminuisce a mano a mano che la tensione parziale del CO_2 diventa più piccola.

Dopo i risultati delle numerose esperienze sull'orang-utan e di queste sull'uomo, non può rimanere alcun dubbio che gli accidenti della decompressione barometrica si possono evitare respirando una miscela di anidride carbonica e di ossigeno. La diminuzione della pressione barometrica non esercita un'azione meccanica sensibile sulle funzioni dell'organismo umano; l'effetto nocivo dell'aria rarefatta dipende esclusivamente dall'acapnia e dall'anossiemia. La miscela di O_2 e CO_3 respirata durante la rarefazione, impedisce appunto la diminuzione della tensione parziale dell'ossigeno oltre un certo limite, ed impedisce all'organismo di impoverirsi in anidride carbonica.

Si capisce facilmente come l'ossigeno impiegato possa agire in questo senso; più complesso è il meccanismo di azione dell'anidride carbonica. Poichè una miscela di O_2 e CO_2 ha un'azione curativa e preventiva sui sintomi del malessere prodotto dalla rarefazione dell'aria, dobbiamo ammettere che il CO_2 inspirato possa togliere lo stato di acapnia ed impedire che esso si manifesti.

L'azione eccitante dell'anidride carbonica sul sistema nervoso venne provata dal prof. Mosso mettendo in evidenza l'azione deprimente che si manifesta quando si fa diminuire la quantità dell'anidride carbonica nel sangue per mezzo dell'acapnia. Queste esperienze vennero confermate dalla scoperta che fece il Bohr, riguardo all' influenza che la tensione dell'anidride carbonica nel sangue esercita sulla combinazione dell'ossigeno colla emoglobina [1].

Dalle osservazioni sovraesposte risulta che quando per azione dell'aria rarefatta mi sentivo stanco, spossato ed intontito, scompariva ogni malessere appena cominciavo a respirare aria ricca di ossigeno e di anidride carbonica. L' impressione che si prova è quella di un eccitamento benefico del sistema nervoso, effetto il quale non si ottiene respirando semplicemente l'aria sovraossigenata. Onde conchiudo *che la presenza di una certa quantità di anidride carbonica nell'aria che si respira, è necessaria per impedire i sintomi di malessere durante la diminuzione fortissima della pressione atmosferica.*

Il consiglio dato dal Mosso agli aereonauti di aggiungere anidride carbonica all'ossigeno compresso è pienamente giustificato. Basta il 13 °/₀ di anidride carbonica col 67 °/₀ di O_2 *perchè l'uomo possa arrivare ad un'altezza di 14,500 m. senza il minimo disturbo.*

[1] Bohr, Centralblatt für Physiologie.

V. C.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª TRANSUNTI.
2ª MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XIV. (1892-1905). Fasc 4°, 2° sem.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIV. (1892-1905). Fasc. 1°-4°.
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-IV. Vol. V. Fasc. 1°-8°.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XI.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*
ULRICO HOEPLI. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 3 settembre 1905.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Venturi. Nuove determinazioni di gravità relativa in Sicilia . . . . . Pag. 265
Ferrari. Intorno allo spezzamento delle linee parallele alle curve piane algebriche (pres. dal Socio *Segre*). . . . . » 275
Grassi. Le emanazioni del radio aumentano la conduttività dell'acqua (pres. dal Socio *Roiti*) » 281
Azzarello. Azione del diazometano sull'etilene e sul diallile (pres. dal Socio *Borzì*). . . » 285
Palazzo e *Carapelle.* Azione dell'idrossilammina sull'etere diacetil-malonico (pres. *Id.*) . » 287
Aggazzotti. Esperienze fatte sull'uomo respirando contemporaneamente CO_2 e O_2 alla pressione barometrica di 122^{mm} corrispondente all'altitudine di 14,582 metri (pres. dal Socio *Mosso*) . . . . . » 290

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Pubblicazione bimensile. *Roma 17 settembre 1905.* **N. 6.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XIV.° — Fascicolo 6°

2° Semestre.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 17 *settembre* 1905.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1905

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei · qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. – *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. – *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. – *c*) Con un ringraziamento all'autore. – *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto. è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 17 settembre 1905.

Fisiologia. — *Ancora sulla cura della rabbia coi raggi del radio e sul loro meccanismo d'azione.* III Comunicazione preventiva dal Socio G. Tizzoni e del dott. A. Bongiovanni.

Dalle nostre precedenti comunicazioni è risultato [1]:

1° Che i raggi del radio esercitano in vitro una rapida azione scomponente sul virus rabido fisso, il quale, dopo due ore di questo trattamento, ha perduto tutta la sua virulenza;

2° Che la stessa azione i raggi del radio esercitano nell'animale al quale il virus è stato precedentemente iniettato;

3° Che il risultato è sempre identico qualunque sia la parte nella quale fu praticata l'infezione (occhio, spazio subdurale del cervello, nervo sciatico) e qualunque sia la distanza fra questa ed il punto del corpo sul quale viene diretta l'azione del rimedio;

4° Che i raggi del radio, oltre ad agire efficacemente sul virus fisso quando la loro azione è cominciata subito dopo praticata l'infezione (metodo contemporaneo), esercitano sullo stesso virus anche una vera e propria azione curativa, salvando gli animali fino ai $^2/_3$ della malattia che uccide i controlli in 7 giorni, e quando il coniglio già presentava segni manifesti della

[1] *L'azione dei raggi del radio sul virus rabido in vitro e nell'animale.* I. Comunicazione preventiva, letta alla R. Accad. delle Scienze di Bologna nella seduta del 9 aprile 1905; *La cura della rabbia coi raggi del radio,* II. Comunicazione preventiva, letta alla R. Accad. delle Scienze di Bologna nella seduta del 28 maggio 1905.

rabbia (febbre, diminuzione del peso corporeo, indebolimento palese degli arti posteriori);

5° Che gli effetti del radio nell'animale, tanto per l'azione contemporanea, quanto per l'azione curativa sul virus rabido, sono in stretto rapporto con l'intensità della sorgente radio-attiva e con la durata della sua applicazione;

6° Che a parità di condizioni l'applicazione dei raggi del radio sull'occhio ha una potenza almeno 10 volte superiore a quella della applicazione su altre parti del corpo (metà del dorso in corrispondenza della colonna vertebrale);

7° Che nelle condizioni dei nostri esperimenti, mai si ebbero alterazioni apprezzabili nell'occhio, tanto nelle parti esterne, quanto nei mezzi ottici; nè si avvertì che l'animale mostrasse alcun disturbo nella visione;

8° Che il virus fisso scomposto dai raggi del radio si trasforma in un eccellente vaccino, di cui una goccia o frazione di goccia iniettata nell'occhio conferisce all'animale una solida immunità contro il virus da strada che uccide i controlli in 20 giorni.

Ora, seguitando in queste nostre ricerche, noi abbiamo creduto giunto il momento di affrontare alcune questioni scientifiche e pratiche del maggiore interesse; le une dirette principalmente a rischiarare il meccanismo col quale il radio esercita nella rabbia la sua azione curativa; le altre rivolte a stabilire in questa cura gli estremi di tempo e di dose del rimedio, e a rilevare quei criteri che devono servire di norma per le applicazioni pratiche sull'uomo.

Come fu già dichiarato nella nostra seconda pubblicazione, e come fu riferito più sopra, *l'applicazione del radio, anche su parti molto delicate come l'occhio, e per un tempo molto lungo* (12 ore), *non determina mai alterazioni apprezzabili.*

E poichè questo sta in aperta contraddizione con quanto si conosce al riguardo, cioè che il radio applicato direttamente sulla pelle è capace determinare, tanto nell'uomo quanto negli animali (coniglio-cavia), alterazioni locali di qualche rilievo, così era nostro dovere di spiegare per prima la ragione di tale divergenza.

Sta in fatto che noi, solo in alcuni fra i primi esperimenti in vitro, abbiamo usato il radio in soluzione (2 ctg. di bromuro di radio in 5 cc. di acqua); in questi la provetta contenente la soluzione del radio era messa direttamente in comunicazione mediante tubo ad U con quella che conteneva la diluzione del virus rabido, nella quale per giunta era immerso un tubo di vetro chiuso alla lampada con gr. 0,1 di bromuro di radio del valore di 10,000 U.R. [1].

[1] Sempre come nelle precedenti communicazioni le lettere U.R. stanno ad indicare unità radio-attive.

Invece, negli altri esperimenti in vitro *ed in tutti quelli in vivo, fu usato esclusivamente radio allo stato solido* contenuto in un tubo chiuso alla lampada, ed assai più di frequente 2 ctg. di bromuro di radio puro del valore di 100,000 U.R. contenuto nell'apparecchio di M. Armet de Lisle, che, come è noto, è chiuso anteriormente, cioè dalla parte dalla quale si applica, da una sottile lamina di mica a tenuta perfetta.

Aggiungiamo poi, che mentre questo ultimo apparecchio era messo mediante una cuffia, ad un foro della quale era cucito con pochi punti, quasi a contatto dell'occhio, dal quale perciò rimaneva diviso solo a mezzo delle palpebre, invece il tubetto col radio di cui si è tenuto parola era applicato sull'occhio mediante uno scodellino di piombo, nel fondo del quale era fissato; quindi in questo caso il radio rimaneva sempre ad una certa distanza, di circa $^1/_2$ cent., dalla superficie della cornea.

Date queste condizioni, *per le quali erano escluse nei nostri esperimenti le emanazioni del radio, deve pensarsi che a queste, più che alle radiazioni, sono da attribuirsi le alterazioni che esso produce sulla parte.*

Noi non abbiamo potuto avere di ciò la prova diretta, perchè non possediamo alcun campione di radio fissato su sopporto di metallo con vernice speciale da far agire direttamente, all'aperto, sulla pelle e sull'occhio, per vedere se effettivamente in queste condizioni si producono le lesioni ottenute dal Danysz colla diretta applicazione di 1 gr. di cloruro di bario radifero del valore di 500,000 U.R. sulla pelle della cavia e del coniglio.

Quello che possiamo affermare peraltro si è, che nel modo col quale abbiamo sperimentato, cioè con radio chiuso in tubo di vetro saldato alla lampada o difeso da uno schermo di mica a tenuta perfetta mediante chiusura a vite, le ricordate alterazioni mancano in modo assoluto; quindi è certo che *una volta escluse le emanazioni del radio, questo, anche per lunghe applicazioni sull'occhio della durata di 12 ore, non determina mai lesione alcuna.*

Da questa conclusione ne emerge spontanea l'altra, *che se nei nostri esperimenti erano escluse le emanazioni del radio, non si poteva riferire a queste l'azione curativa del rimedio* (1).

E che le emanazioni del radio non prendano effettivamente alcuna parte nei nostri esperimenti, questo, non solo risulta dalle condizioni ricordate degli apparecchi che servirono per la sua applicazione, ma anche dai risultati delle esperienze che seguono, in cui operando sui raggi ed eliminandone alcuni, gli effetti sugli animali sono molto diversi, per quanto le emanazioni rimangano indisturbate.

(1) Con ciò cade intieramente quanto ha affermato il dott. Rehms in una recente pubblicazione (Comptes-rendus hebdomadaires de la Société de Biologie, 18 mars 1905), cioè che la scomposizione in vitro del virus rapido fisso per mezzo del radio dipende esclusivamente dalle sue emanazioni e non dalle radiazioni.

Escluse le emanazioni del radio, rimaneva da vedere *se tutti e tre i raggi α, β, γ, prendevano parte alla neutralizzazione e alla distruzione del virus rabido, o se alcuno di essi esercitava questa azione distruttrice in modo predominante.*

A tal fine in una prima serie di esperimenti abbiamo esclusi i raggi α, sostituendo allo schermo di mica dell'apparecchio di M. Armet de Lisle, uno schermo di alluminio della grossezza di mm. 0,1; in una seconda serie di esperimenti si eliminarono i raggi α e β, deviandoli lateralmente per mezzo di una potente calamita a fascio disposta verticalmente coi poli in basso, e comprendente fra le sue branche la scatoletta col radio applicata nel modo solito sull'occhio dell'animale.

Che nell'ultimo caso vi sia stata effettivamente la deviazione dei raggi α e β, questo ci fu dimostrato dalla prova fisica positiva, che dobbiamo alla squisita gentilezza del prof. G. Bongiovanni della L. Università di Ferrara. Infatti egli, valendosi degli stessi nostri apparecchi disposti in modo identico a quello usato nelle ricordate esperienze sugli animali, ha potuto dimostrare che la deviazione dei raggi ha luogo perpendicolarmente al piano che passa per i poli; e se l'osservatore si pone dinanzi alla calamita col polo nord alla sua sinistra e col polo sud alla sua destra, i raggi α e β si dirigono rispettivamente dall'indietro all'avanti e dall'avanti all'indietro.

In tal modo eravamo sicuri che i raggi α e β sarebbero stati deviati perpendicolarmente al piano magnetico ed in senso opposto, mentre i raggi γ avrebbero proseguito indisturbati il loro cammino, investendo da soli la parte (occhio) sulla quale il radio era stato applicato.

Finalmente in una serie di esperienze di controllo si usava il solo apparecchio di Armet de Lisle, ma con semplice schermo di mica, per vedere, in confronto delle prove precedenti, gli effetti di tutte e tre le radiazioni riunite, α, β, γ.

L'azione dei raggi del radio che non erano trattenuti dallo schermo di alluminio o deviati dalla calamita ($\beta + \gamma - \alpha$; $\gamma - \alpha + \beta$) era ricercata col metodo contemporaneo, cioè cominciandone l'applicazione subito dopo praticata l'iniezione subdurale con virus fisso diluito in brodo nella proporzione di 1-2 %, e continuandola per 8 ore consecutive. Solo nel caso in cui si operava coi raggi γ separati dagli altri due, dovendo gli animali esser fissati sull'apparecchio, e non volendo che per una immobilizzazione troppo prolungata avessero a risentire qualche disturbo, abbiamo creduto conveniente dividere le 8 ore di applicazione del rimedio in 8 sedute di un'ora ciascuna, fatte in giorni successivi, a cominciare dal momento in cui era stata praticata l'infezione subdurale.

Peraltro, ci piace subito dichiarare, che questa variante impostaci dalle stesse condizioni tecniche dello esperimento, non doveva portare d'altra parte nessuna differenza apprezzabile nei risultati. Anzi sapevamo per la prova

fatta, che la divisione della cura in 8 sedute di un'ora ciascuna, conduce sempre ad effetti più sicuri di quella in cui il rimedio viene applicato per 8 ore consecutive in una seduta sola.

Infatti, un campione di radio di un valore piuttosto basso (10,000 U.R.), salvava l'animale quando si usava per un'ora subito dopo praticata l'iniezione subdurale e si ripeteva la cura per un'ora al giorno nei 7 giorni consecutivi, mentre nelle stesse condizioni, ma espletando la cura in una sola seduta, l'animale moriva di rabbia dopo 53 giorni dalla procurata infezione, con 46 giorni di ritardo sulla morte del controllo [1].

Ed ora, prima di riferire i risultati ottenuti con questi esperimenti, per i quali fu sempre adoperato il campione di radio più forte (100,000 U.R.), sentiamo il bisogno di fare alcune dichiarazioni.

Noi, con queste ricerche, non avevamo, nè potevamo avere la pretesa di arrivare ad una separazione completa dei raggi di cui è questione, perchè sapevamo che alcuni mezzi, come lo schermo di alluminio sopra ricordato, se intercettano completamente i raggi α, assorbiscono anche una porzione degli altri, che così arrivano in quantità minore alla parte esposta alle radiazioni.

Così pure la stessa disposizione dell'esperimento rendeva assai difficile di mantenere costantemente la calamita nel voluto rapporto col radio, e tanto da supporsi che la deviazione dei raggi α e β in alcuni momenti fosse meno completa.

Quindi non potevamo pretendere di avere con queste ricerche risultati così netti, così precisi come quelli che possono aversi separando per via chimica corpi mescolati o combinati insieme, ma dovevamo contentarci semplicemente di rilevare che nell'un caso, quando alcuni raggi sono stati esclusi, gli effetti curativi sulla rabbia sono assai minori che negli altri.

Dopo queste dichiarazioni, ecco i risultati da noi ottenuti con le ricerche indicate.

1° *Azione di tutti e tre i raggi riuniti* α, β, γ. In tre animali fu fatta questa prova, e tutti e tre non presentarono mai segni di malattia e sopravvivono tuttora in ottima salute; risultato questo che può considerarsi oramai come definitivo, essendo in alcuni casi passati oltre tre mesi dacchè l'esperimento fu praticato.

2° *Azione dei raggi* β e γ *con esclusione dei raggi* α. Due animali trattati per otto ore consecutive col radio provvisto di schermo di alluminio, ammalarono per forte dimagrimento e paresi manifesta del treno posteriore

[1] Negli animali che morirono con grande ritardo, la malattia durava molti giorni ed il marasma aveva sempre il predominio sui fenomeni paralitici. Questi, poi, non interessavano mai la testa, per cui l'animale, salvo il profondo dimagrimento e la paresi più o meno accentuata degli arti, aveva tutto l'aspetto di un coniglio sano.

In tutti questi casi la diagnosi di rabbia fu sempre confermata con successivi passaggi fatti da testa a testa.

dopo 11 e dopo 15 giorni dalla praticata infezione, e morirono rispettivamente dopo 24 e dopo 17 giorni, cioè con grandissimo ritardo sui controlli che soccombettero in 7 ed in 6 giorni.

Nemmeno valse ad ottenere effetti differenti una più lunga durata della cura, perchè in un terzo animale in cui l'applicazione del radio con esclusione dei raggi α fu prolungata per 12 ore, anzi che per 8, vale a dire per un tempo superiore di $^1/_3$, si ebbe egualmente la morte con forte ritardo su quella del controllo che avvenne in 6 giorni. Il coniglio così operato morì infatti in 17 giorni e con un quadro di rabbia molto spurio; il dimagrimento non fu così profondo come nei due casi precedenti, e la paralisi, che insorse quasi ad un tratto e interessava più il treno anteriore che quello posteriore, avvenne poco prima della morte e fu accompagnata, nelle eccitazioni provocate del corpo, da manifesto opistotono, mai da fenomeni paralitici della testa.

Da questo si può concludere che una volta esclusi i raggi α, si ottengono sempre risultati incompleti, vale a dire si osserva solo una malattia più lunga e meno caratteristica, ed un fortissimo ritardo nella morte degli animali, che in un caso arrivò fino a 24 giorni dalla praticata infezione.

Ora l'interpretazione che può darsi a questi fatti non può esser che duplice; e cioè, o che lo schermo di alluminio porta ad un risultato incompleto, perchè mentre assorbisce totalmente i raggi α, diminuisce anche l'intensità delle radiazioni β e γ, o che effettivamente i raggi α sono necessari accanto agli altri due per aversi un risultato completo.

Per decidere quale delle due spiegazioni sia giusta, converrà prolungare ancora l'applicazione del radio fornito del solito schermo di alluminio, per vedere se il parziale assorbimento dei raggi β e γ può essere intieramente compensato da una più lunga applicazione del rimedio. In questo caso si potrà usare anche una foglia di alluminio più sottile, di $^m/_m$ 0,0238, anzi che di $^m/_m$ 0,1 come quella adoperata nei nostri esperimenti, perchè sappiamo dalle ricerche di M. Rutherford e Miss Brooks [1] essere la prima sufficente a determinare l'assorbimento completo dei raggi α. Ed allora potremo, dal tempo necessario per ottenere un risultato completo, di fronte a quello che basta allo stesso effetto quando si usa uno schermo di mica, determinare altresì, e con tutta precisione, quanti raggi β e γ sono assorbiti insieme ai raggi α da uno schermo di alluminio di una grossezza data.

3° *Azione dei raggi γ con esclusione dei raggi α e β.* Tre sono gli animali operati a questo fine, dei quali due morirono con sensibile ritardo sui controlli; uno dopo 9 e uno dopo 14 giorni dalla procurata infezione, mentre i rispettivi controlli morirono dopo 6 giorni.

Il terzo coniglio, invece, ebbe per due volte segni evidenti di malattia, in 7ª ed in 16ª giornata di esperimento, con forte diminuzione di peso,

[1] M. Rutherford e Miss Brooks, *Phis. Mag.*, juillet 1902.

aumento grande della eccitabilità, debolezza del treno posteriore; ma poco a poco si riebbe da questi attacchi, ed oggi vive in ottime condizioni di salute, dopo 40 giorni dalla subìta operazione. Il controllo morì in 6 giorni.

Data quindi l'incostanza nei risultati ed il ritardo forte nella morte degli animali, ci venne il sospetto che in questi esperimenti i raggi α e β, gli ultimi specialmente, una volta deviati dalla calamita, avessero a riversarsi ai lati dell'apparecchio e ad investire la testa dell'animale. In tal caso l'esclusione dei raggi α e β sarebbe stata solo apparente; e siccome una parte solamente di questi raggi, quella che viene deviata con angolo maggiore, arriverebbe alla testa, così sarebbe facilmente spiegabile il risultato incompleto ottenuto.

A provare la verità di questo nostro sospetto, noi abbiamo istituiti altri esperimenti nei quali era assolutamente impedito ai raggi deviati di arrivare di nuovo a colpire il corpo dell'animale.

Questo abbiamo ottenuto proteggendo con un largo e grosso schermo di piombo a bordi rovesciati in alto, tutta la metà anteriore del corpo; la scatoletta col radio era sopra questo schermo in corrispondenza di un foro per il quale passavano i raggi γ, che venivano diretti sull'occhio dell'animale mediante un tubo di piombo di 1 cm. circa di lunghezza; la calamita veniva posta sopra lo schermo e abbracciante coi suoi poli la scatoletta col radio.

In questo caso i raggi α e β deviati dalla calamita non arrivavano, anche dopo deviati, fino al corpo dell'animale, perchè trattenuti dallo schermo di piombo.

Un animale così trattato morì in 9 giorni, cioè poco dopo il controllo che morì in 6; mentre un altro coniglio trattato con lo stesso apparecchio, ma senza la calamita, quindi con tutti e tre i raggi riuniti, α, β e γ, sopravvive in ottime condizioni di salute.

Da tutto questo si può concludere:

Che i raggi γ non prendono alcuna parte, o una parte assolutamente minima, nella distruzione del virus rabido precedentemente iniettato nell'animale;

Che dei raggi α e β, quelli che nella rabbia hanno un'azione predominante sono i raggi β, vale a dire i raggi catodici;

Che i raggi α, o non esercitano alcuna influenza sul virus rabido, o vi esercitano una influenza del tutto secondaria, valendo semplicemente a rendere più completa l'azione di raggi β [1].

[1] Nella massima parte delle nostre esperienze in vitro, avendo usato una provetta di alluminio che era poggiata direttamente col suo fondo sull'apparecchio contenente il radio del valore di 100,000 U. R., dobbiamo ammettere che anche in queste la distruzione del virus rabido sia avvenuta senza l'influenza dei raggi α, che dovevano essere assorbiti dalla stessa parete della provetta.

Tutto ciò naturalmente fu provato per esclusione, coi mezzi che oggi ci offre la fisica per la separazione dei varî raggi del radio. Rimane peraltro da esaminare con ulteriori ricerche se gli stessi risultati si possano ottenere anche in modo diretto, adoperando quei corpi, come il polonio, che emettono solo raggi α, o usando i raggi X che si ottengono dai tubi di Crooks e che, come si sa, hanno grandissima analogia col gruppo dei raggi γ.

Passando *in secondo luogo a trattare del massimo tempo utile per la cura*, dobbiamo ricordare, dapprima, come sia difficile per la varia disposizione individuale stabilire esattamente, anche per il virus rabido fisso, l'epoca precisa in cui sarebbe dovuta avvenire la morte degli animali curati prendendo per norma quella dei controlli.

Nonostante, valendoci di un virus fisso che uccideva senza eccezione in sei giorni compiuti dal momento della praticata inoculazione, vale a dire in 7ª giornata di esperimento, noi abbiamo trovato *che la guarigione dell'animale, non solo è possibile quando la cura col radio è cominciata dopo 2-3-4 giorni dalla provocata infezione, come è riferito in una nostra precedente comunicazione, ma anche dopo 5 giorni, ossia circa ai* $^4/_5$ *dell'intera malattia.*

Naturalmente, quando noi diciamo i $^4/_5$, questo termine si riferisce solo al caso da noi esaminato, in cui la morte dei controlli avvenne in 6 giorni compiuti; nè è detto che lo stesso rapporto si mantenga inalterato per i casi in cui la malattia è più tumultuosa e la morte assai più rapida, avvenendo p. es. al 5° giorno dopo l'iniezione subdurale. Anzi è molto probabile che quanto più la malattia è breve, tanto più ristretto sia il tempo utile per la cura.

Non ci siamo poi creduti in dovere di ricercare questo termine anche in infezioni più gravi, fulminanti, perchè queste escono dai limiti di un ragionevole esperimento e troppo si allontanano da quanto nella pratica si riscontra nell'uomo.

A prova di quanto abbiamo affermato ci piace riferire la storia di due conigli in cui l'applicazione del radio sull'occhio ebbe principio 111 e 119 ore dalla procurata infezione, essendo morti i rispettivi controlli dopo 156 e 159 ore dalla iniezione subdurale.

Di questi due animali, il primo al 4° giorno di malattia si mostrava già sonnolento, presentava marcata rigidità del treno posteriore, diminuzione di peso (120 gr.), febbre a 40°,4. Il giorno successivo, quando s'iniziò la cura, i fenomeni nervosi predetti erano assai più accentuati; il peso diminuito ancora, la temperatura discesa a 39°,7.

Dopo la prima seduta curativa (12. h), la rigidità del treno posteriore era passata ad evidente paresi, che si dileguava intieramente dopo altre quattro sedute di radio, le prime tre di 6 ore ciascuna, la 4ª di 4 ore, fatte rispettivamente in 6ª, 7ª, 8ª, 9ª giornata di malattia.

Intanto anche la sonnolenza e l'ostinata anoressia erano scomparse e l'animale aveva riacquistato il solito appetito e presentava l'ordinaria vivacità. Solo il peso seguitò a diminuire per qualche giorno ancora, scendendo fino a gr. 1350, con una diminuzione di gr. 220 dal peso primitivo.

Nell'altro animale l'andamento della malattia e rispettivamente gli effetti della cura, furono gli stessi di quelli del caso precedente, solo che in questo, al momento della prima applicazione del rimedio, l'animale presentava già segni manifesti di eccitazione; aveva la coda eretta e stimolato correva pazzamente urtando spesso negli ostacoli; fenomeni questi che in altri animali nei quali esattamente si riprodussero, precedettero di poche ore la paralisi completa e la morte (36 h.).

Questo è il massimo effetto che noi abbiamo potuto ottenere col campione di radio di 100,000 U.R. di cui solamente disponiamo; *di avere*, cioè, *la guarigione circa ai* $^4/_5$ *della malattia; e, quello che più monta, quando l'animale da oltre 24 ore presentava segni manifesti di rabbia.*

Non escludiamo, poi, che con campioni più potenti di radio non si possa andare anche più innanzi.

Peraltro dobbiamo rilevare che una tal possibilità di guarigione non potrà mai spingersi fino al periodo che precede immediatamente la morte; in cui debbono verificarsi alterazioni anatomiche sulle quali il radio non ha azione alcuna e che per loro stesse possono essere causa dell'esito letale. Anzi si può dire che è da queste alterazioni anatomiche, e dalla lentezza maggiore o minore nel regresso dei fenomeni che da esse più direttamente dipendono (assopimento, paresi, paralisi, diminuzione del peso corporeo), che si può giudicare, più che dal tempo in cui la cura è incominciata, della gravezza del caso. E noi, infatti, abbiamo potuto osservare animali che trattati col radio a 3 $^1/_2$ giorni di malattia si sono mostrati assai più gravi di altri curati a 4-4 $^1/_2$ giorni, e più lento, più difficile è stato il regresso dei fenomeni.

A complemento di queste ricerche abbiamo voluto esaminare se e quale diffusione del virus rabido fosse avvenuta nel sistema nervoso centrale al momento della cura; in modo particolare se l'infezione era passata dalla parte posteriore del cervello, dove l'iniezione del virus era stata praticata, all'altra parte ed al bulbo.

A questo fine abbiamo infettato a destra, per trapanazione, e con lo stesso virus fisso che aveva servito per gli esperimenti precedenti, tre conigli dello stesso peso all'incirca; dopo trascorsi 3-4-5 giorni dalla procurata infezione li abbiamo uccisi per dissanguamento, e con la poltiglia fatta rispettivamente con la parte posteriore dell'emisfero opposto (sinistro), e negli ultimi due anche col bulbo, abbiamo infettato sotto la dura madre altrettanti conigli di piccola taglia, del peso medio di gr. 1200, avendo cura d'iniettare una discreta quantità di materiale (cc. 0,2 anzichè cc. 0,1) della solita diluizione all'1-2 $^0/_0$ di sistema nervoso preso dalle parti indicate.

I risultati di questi esperimenti sono stati i seguenti:

Parte del sistema nervoso provata	Dopo 3 giorni	Dopo 4 giorni	Dopo 5 giorni	Morte dei Controlli
Parte posteriore emisfero sinistro	+ 7 giorni	+ 8 giorni	+ 11 giorni	+ 6 ½ giorni
Bulbo	—	+ 7 giorni	+ 12 giorni	+ 6 ½ giorni

Con questo si veniva a dimostrare, che *al momento della cura fatta 4-5 giorni dopo la praticata iniezione subdurale di virus fisso, questo, non solo si era diffuso da un emisfero all'altro, ma aveva invaso anche il bulbo*, dalla cui infezione derivano appunto nell'uomo i principali e più importanti fenomeni della malattia e la morte. Si confermava ancora che il grado d'infezione del bulbo, conseguentemente la rapidità della morte degli animali ai quali la poltiglia fatta con esso è stata iniettata, non è in diretto rapporto col giorno della malattia, verificandosi a questo riguardo qualche leggiera oscillazione individuale.

Per ultimo abbiamo cercato di stabilire in modo preciso la dose minima necessaria per ottenere la guarigione quando si usa un campione di radio a potenza determinata, nel caso nostro di 100,000 U.R. (1).

E questo abbiamo creduto opportuno rilevare, tanto per l'azione contemporanea del radio, quanto per la sua azione curativa, quando l'applicazione del rimedio era cominciata ad un periodo costante della malattia, circa alla metà del suo decorso, e più precisamente dopo 3 ½ giorni dalla praticata inoculazione.

Ciò al fine di stabilire ancora il rapporto che passa fra la dose del rimedio ed i varî momenti della infezione.

1.° *Azione contemporanea.*

Durata della applicazione del rimedio	Risultati	Morte dei Controlli
8 ore	vive	+ 7 giorni
6 ore	+ 11 giorni	+ 7 giorni
4 ore	+ 7 giorni	+ 7 giorni

(1) Noi ci riferiamo sempre al valore assoluto del radio quale fu dichiarato dall'unito certificato a firma Danysz, senza tener conto della diminuzione nella intensità delle radiazioni che deve necessariamente aversi per l'interposizione dello schermo di mica.

Indichiamo, poi, come di dose del rimedio, il rapporto fra l'intensità radio-attiva del campione usato e la durata della sua applicazione.

Dunque la minima dose contemporanea di un campione di radio a 100,000 U.R. è di *8 ore*; 6 ore dà un risultato incompleto; 4 ore non è nemmeno sentito e l'animale muore contemporaneamente al controllo.

2.° *Azione curativa.*

Durata della applicazione del rimedio	Risultati	Morte dei Controlli
24 ore	vive	+ 7 giorni
18 ore	vive	+ 7 giorni
12 ore	+ 7 giorni	+ 7 giorni

Quindi la dose minima curativa dello stesso campione a 3 $^1/_2$ giorni di malattia è di 18 ore; ossia tale dose è poco più che due volte superiore a quella necessaria per salvare l'animale quando il rimedio è usato subito dopo la procurata infezione.

Così si veniva anche a stabilire *che la dose del rimedio non cresce proporzionatamente col crescere delle giornate di malattia.*

Finalmente credemmo interessante esaminare *se dai dati finora raccolti emerga qualche criterio, e quale, per stabilire la quantità di radio necessaria per guarire l'uomo dalla rabbia sviluppata.*

A questo riguardo è opportuno anzitutto ricordare quanto risulta dal complesso delle nostre esperienze sulla importanza della dose, essendo stato chiaramente dimostrato per tali esperienze che gli effetti benefici del radio sulla rabbia sono tanto più pronti e sicuri, tanto maggiore è il tempo utile per la cura, quanto più attivo è il campione che si usa, quanto più lunga è la durata della sua applicazione.

Quindi nella determinazione della dose per l'uomo noi ci troviamo di fronte a tre coefficienti, di cui uno è fisso, la massa del sistema nervoso da interessare, mentre due sono variabili a nostra volontà, cioè il tempo dell'applicazione del rimedio e l'intensità o forza della sorgente radio-attiva.

Ora, tenendo ferma anche per l'uomo la durata dell'applicazione del rimedio trovata sufficiente per gli animali, chè non sarebbe pratico nè prudente prolungarla oltre la misura indicata, rimane da determinare quale deve essere per l'uomo la potenza del campione di radio da usare in rapporto alla cresciuta massa del sistema nervoso che deve essere influenzata.

A questo proposito dobbiamo rilevare un fatto di molta importanza che ci fu dato osservare nei conigli normali trattati coll' applicazione del radio sull'occhio, cioè *che il cervello di questi animali acquista una radio-attività indotta, il cui grado varia con la durata del trattamento, e sta in*

diretto rapporto con gli effetti che si ottengono per la stessa dose del rimedio nella cura della rabbia (1).

Così dopo un'applicazione del radio sull'occhio della durata di 8 ore, che abbiamo visto rappresentare la minima dose contemporanea, la sezione verticale del cervello fatta trasversalmente verso la sua metà, lascia sulla lastra fotografica involtata con carta nera e tenuta in camerino oscuro un'impronta molto marcata, che permette di riconoscere a prima vista l'organo fotografato. Invece, se si ripete lo stesso esperimento dopo 6 ore di applicazione del radio, che abbiamo visto dare sugli animali infettati sotto la dura madre con virus fisso risultato incompleto, con grande ritardo della loro morte, allora l'impronta del cervello sulla lastra è appena percettibile; e tale impronta manca del tutto se il radio viene tenuto in posto solo 4 ore, il tempo, cioè, che sappiamo dare nella rabbia effetti assolutamente nulli.

Da ciò ne emerge il fatto meraviglioso, *che la dose del rimedio necessaria per salvare il coniglio dalla rabbia può essere determinata fotograficamente*, potendo giudicarsi dal grado della radio-attività indotta nel cervello, rispettivamente dalla chiarezza della impronta che questo lascia sulla lastra fotografica, della efficacia o meno della sua azione curativa.

Stabilito questo fatto, e rilevata la sua importanza generale per la dimostrazione della radio-attività indotta di un organo interno, non staremo a discutere ora se tale radio-attività sia un fenomeno fondamentale, in relazione diretta con la guarigione della rabbia, o semplicemente un fenomeno concomitante. Quello che è certo si è, che passa un rapporto molto stretto fra la dose del rimedio usato, il grado di radio-attivita del cervello e gli effetti della cura; quindi la sorgente di radiazioni necessaria per ottenere questi effetti deve stare in diretta relazione con la massa del sistema nervoso da interessare e con la durata di applicazione del radio.

Da ciò se ne può dedurre con facilità, che se 100,000 U.R. bastano per guarire il coniglio del peso di kg. 1.200-1.500 a malattia già sviluppata, *nelle stesse condizioni e per la stessa durata di applicazione del rimedio, occorrerà nell'uomo, in rapporto al cresciuto peso del corpo, una dose 60-80 volte superiore* (2); *o in altre parole, un campione che in cifra tonda abbia un minimo di 4,000,000 U.R. ed un massimo di 6,000,000; quindi, prendendo la media, un campione di 5,000,000*; campione che aspettiamo ancora di possedere per passare dalle esperienze di laboratorio alle applicazioni pratiche sull'uomo (3).

(1) Per non crearne una nuova, usiamo la parola radio-attività indotta, per quanto sappiamo che questa è adoprata più propriamente per denotare lo stesso fenomeno, ma determinato dalle emanazioni, anzichè dalle radiazioni, come nel caso presente.

(2) Per semplicità prendiamo per base del calcolo la differenza del peso del corpo, anzi che quella del sistema nervoso centrale.

(3) Siamo lieti di annunziare che per recente disposizione del Ministro della Pubblica Istruzione, abbiamo potuto ottenere i fondi occorrenti per l'acquisto di questo campione.

Tutto questo abbiamo voluto specificare, perchè se qualcuno avrà prima di noi i mezzi e l'opportunità di sperimentare sull'uomo, si ricordi che noi nelle nostre ricerche siamo arrivati a questo riguardo, oltre a dare alla cura della rabbia sviluppata una solida base sperimentale, a stabilire perfino la dose del rimedio, ossia la quantità di radio necessaria per la cura e la durata della sua applicazione.

Inoltre, dopo questi dati, è sperabile che in tali applicazioni non si abbiano a fare tentativi inutili con campioni di radio di forza assolutamente insufficiente, compromettendo così il metodo di ricerca da noi proposto; il quale, se usato nelle stesse condizioni rilevate dall'esperimento sul coniglio, potrà rendere nell'uomo immensi benefizi. Non altrimenti avverrebbe se in una perniciosa si usasse una dose insufficiente di chinino, 50 ctgr. ad esempio, o se nella difterite s'iniettasse un siero di un valore curativo troppo basso, appena di 30-50 U.I. E nel caso del radio di cui è questione, non meno che negli altri ricordati, si commetterebbe un gravissimo errore se dell'insuccesso si volesse imputare il rimedio dichiarandolo destituito di qualsiasi potere curativo specifico, piuttosto che attribuire l'esito letale alla insufficienza della dose o a difetto nella potenza del medicamento usato.

Geodesia. — *Nuove determinazioni di gravità relativa in Sicilia.* Nota [1] del Corrispondente A. Venturi.

Compensazione delle durate di oscillazione.

Nella citata mia Memoria sulla gravità in Sicilia, dissi le ragioni per cui stimo conveniente di procedere alla compensazione delle durate di oscillazione: così la ricerca dell'error medio di ogni gravità in base a condizioni assolute, che sussistono fra le durate di oscillazione dei pendoli, viene istituita su un criterio rigoroso. Rimandando all'apposita Memoria, sopra citata, mi limito a riportare qui gli elementi del calcolo relativo.

Residui di osservazione [2]

i	w_i	i	w_i	i	w_i	i	w_i	i	w_i
1	− 7,0	4	− 9,1	7	+ 14,0	10	0,0	13	− 2,2
2	+ 3,1	5	− 6,2	8	+ 13,1	11	+ 4,0	14	0,0
3	0,0	6	− 16,0	9	+ 15,2	12	− 4,0	15	+ 9,3

che sono, come tutti gli elementi che seguono, espressi in unità della 7ª de-

(1) V. pag. 265.

(2) *Sulla compensaz.* ecc., pag. 4.

cimale. La tavola che segue, dà le ausiliarie w_{rs}: le colonne si riferiscono ai primi indici, le linee ai secondi.

Valori delle $w_{r,s}$ (1).

	1		2		3		4		5
1	− 7,0	1	− 12,5	1	+ 5,6	1	+ 4,2	1	+ 1,4
2	+ 3,1	2	− 4,5	2	+ 10,0	2	+ 11,5	2	+ 9,2
3	0,0	3	− 16,0	3	+ 4,3	3	− 0,8	3	+ 8,4

Da queste si dedussero le risolventi v, V, da cui dipendono le correzioni delle oscillazioni:

Valori delle v, V (2).

i	v_i	V_i	i	v_i	V_i	i	v_i	V_i	i	v_i	V_i	i	v_i	V_i
1	− 7,0	− 10,5	4	− 12,6	− 5,1	7	+ 5,6	+ 9,9	10	+ 4,2	+ 5,4	13	+ 1,4	+ 1,4
2	+ 7,5	+ 18,9	5	+ 1,7	+ 16,9	8	+ 7,2	+ 20.3	11	+ 9,4	+ 16,4	14	+ 8,5	+ 8,5
3	+ 1,3	− 6,7	6	− 10,3	− 12,2	9	− 0,9	− 2,5	12	− 6,0	− 2,0	15	+ 4,9	+ 4.9

Correzioni delle durate di oscillazione in unità della settima decimale (3).

Pend.	Palermo	Corleone	Vicaretto	Castrogiovanni	Caltanissetta	Termini Im.
116	+ 0,60	− 0,64	− 16,67	+ 4,44	+ 4,20	+ 8,07
117	− 9,80	+ 2,96	+ 5,19	− 1,98	− 2,06	+ 5,69
118	+ 14,30	+ 4,78	+ 2,16	− 2,94	− 10,75	− 7,55
119	− 5,10	− 7,10	− 9,41	+ 0,39	+ 8,62	− 6,22

Valori corretti delle durate di oscillazione.

Pend.	Palermo	Corleone	Vicaretto	Castrogiovanni	Caltanissetta	Termini Im.
116	s 0,5062924	s 0,5063416	s 0,5063683	s 0,5063878	s 0,5063741	s 0,5062991
117	70041	70535	70702	70996	70861	70109
118	72142	72620	72788	73083	72948	72194
119	71841	72333	72511	72810	72673	71919

(1) *Sulla compensaz.* ecc., p. 9.
(2) Ibid, pag. 9-11.
(3) Ib. pag. 11.

Come controllo di tutto il calcolo, si determinarono le w per mezzo di questi ultimi valori; esse w debbono ridursi sensibilmente a zero. Si ebbe infatti:

Valori di w dopo la compensazione.

i	w_i	i	w_i	i	w_i	i	w_i	i	w_i
1	+ 0,7	4	+ 0,2	7	+ 0,1	10	— 0,4	13	0,0
2	+ 0,8	5	+ 0,9	8	— 0,3	11	+ 0,2	14	— 0,3
3	— 0,4	6	+ 0,6	9	— 0,2	12	+ 0,3	15	— 0,4

e la 7ª decimale di questi residui è nulla: il che prova l'esattezza del calcolo.

Colla formula (22), pag. 12 di detta Memoria, fu calcolato l'error medio unitario ε che compete a queste determinazioni di durata di oscillazione di ciascun pendolo. Si trovò

$$\varepsilon = 0{,}0000008.8$$

e per l'error medio E a temersi sopra ciascun pendolo compensato, il quale nel caso nostro è dato dalla formula [1]

$$E = \varepsilon \sqrt{\frac{3}{8}}$$

risultò

$$E = 0{,}0000005.4$$

certamente molto piccolo e rassicurante circa l'esattezza delle osservazioni.

Deduzione dei valori della gravità nelle singole stazioni.

Assumendo per la gravità a Palermo (Martorana) il valore già altra volta determinato:

$$g = 9^{m},80090$$

nel luogo ove sempre si son fatti oscillare i pendoli, si determineranno le gravità nelle diverse stazioni, adoperando i valori compensati delle durate di oscillazione di *uno qualunque* dei quattro pendoli, valori riportati nella antiprecedente tavoletta; poichè ciascuno dei detti pendoli, essendo intervenuta la compensazione, conduce all'identico risultato, per la formula

$$g_r = g_p \frac{s_p^2}{s_r^2}$$

[1] Cfr. loc. cit., pag. 14.

essendo g_r la gravità nella stazione r^{esima}; ed s_p, s_r le durate di oscillazione di uno stesso pendolo in Palermo e nella stazione considerata [1]. Si ebbero i seguenti risultati, per la località di ciascuna stazione:

Corleone	$g = 9{,}79901^{m}$
Vicaretto	$g = 9{,}79835$
Castrogiovanni	$g = 9{,}79723$
Caltanissetta	$g = 9{,}79773$
Termini	$g = 9{,}80064$

Le relative riduzioni al livello del mare, tenendo presenti le altitudini adottate e riportate in ciascuna stazione, sono, dicendo g_0 la gravità ridotta al detto livello:

$g_0 - g$

Corleone	Vicaretto	Castrogiovanni	Caltanissetta	Termini
+ 193	+ 167	+ 278	+ 172	+ 8

in unità della 5ª decimale del metro. Con questi valori, e colle tavole di Triulzi, si calcolarono le correzioni dovute alle masse, dal livello del mare in sopra, in un raggio di 15 kilometri attorno alla stazione. Fu usata la formula

$$g_0'' - g_0 = \frac{3}{5}\frac{\theta}{\theta_m}(g - g_0) + \text{riduzione topografica},$$

ove θ è la densità del terreno ove giace la stazione, e $\theta_m = 5{,}6$ è la densità media della Terra. Si ebbero così:

Valori di $g_0'' - g_0$

	Corleone	Vicaretto	Castrogiovanni	Caltanissetta	Termini
$\frac{3}{4}\frac{\theta}{\theta_m}(g - g_0) =$	− 64,6	− 49,0	− 68,6	− 59,7	− 2,7
Rid. top. =	+ 6,2	+ 6,2	+ 7,4	+ 7,7	+ 1,7
	−58,4	−43,0	61,2	−50,2	−1,0

sempre in unità della 5ª decimale del metro.

[1] Il valore di g_p è quello già determinato nella prima campagna del 1899, e riferito a Vienna. L'illustre prof. Lorenzoni ha gentilmente aderito a fare oscillare i nostri pendoli a Padova, onde fornirmi il modo di controllare, per mezzo di Padova, il valore di g_p. A suo tempo darò conto del risultato.

Infine pel calcolo delle gravità teoriche fu usata la recente formula di Helmert del 1901. Esse sono indicate abitualmente col simbolo γ_0, perchè son relative al livello del mare. Riunendo, ora, in un solo specchietto tutti i risultati di questa campagna, ricordiamo che g indica la gravità come determinata nelle località delle stazioni: che g_0 è la stessa ridotta al livello del mare: che g_0'' è la medesima, oltre che ridotta al livello del mare, liberata anche dall'azione delle masse di terreno, dal livello del mare in sopra per un raggio di 15 km. attorno alla stazione; che infine γ_0 è la gravità teorica, nelle stesse condizioni. L'*anomalia di gravità* è la differenza $g_0'' - \gamma_0$: e vien data nell'ultima colonna dello specchietto.

Valori delle gravità.

Stazione	g	g_0	g_0''	γ_0	Anomalia
	cm	cm	cm	cm	cm
Corleone	979.901	980.094	980.036	979.977	+ 0,059
Vicaretto.	979.835	980.002	979.959	979.977	— 18
Castrogiovanni .	979.723	980.001	979.938	979.965	— 27
Caltanissetta. . .	979.773	979.945	979.894	979.961	— 67
Termini	980 064	980.072	980.071	980.003	+ 68
Palermo . . . . . (staz. di riferimento)	980.090	980.096	980.095	980.015	+ 80

L'error medio che compete a questi valori delle gravità, è dato, secondo la sopracitata Memoria, dalla formula:

$$M_g = 27{,}5 \frac{E}{S} \text{ (1)}$$

essendo E l'error medio di oscillazione sopra riportato, ed S il valor medio delle durate delle varie oscillazioni. Si ebbe, allora

$$M_g = 0^m{,}00002.9$$

che, come si vede, è piccolissima e garentisce dell'esattezza dei risultati.

Riportiamo ora qui uno specchio complessivo dei risultati gravimetrici di questa e dell'altra campagna del 1899-900, giacchè allora le gravità teoriche si calcolarono colla formula del 1894, e le anomalìe non sarebbero

(1) V. *Sulla compensaz.* ecc., pag. 16.

comparabili con queste sopra riportate. Usando anche pel 1899-00 della formula teorica 1901, e riunendo tutto, si ha:

Anno	Stazione	g	g_0	g_0''	γ_0	Anomalia
		cm	cm	cm	cm	cm
1899	Ustica.	979.147	980.224	980.201	980.067	+ 0.134
»	Favignana . . .	980.102	104	104	979.999	+ 105
»	Pantelleria . . .	979.950	025	006	979.902	+ 104
»	Trapani.	980.097	098	098	980.006	+ 92
1899-04	Palermo	090	096	095	015	+ 80
1900	Valverde	075	094	089	014	+ 75
1904	Termini.	064	072	071	003	+ 68
»	Corleone	979.901	094	036	979.977	+ 59
»	Vicaretto	835	002	979.959	977	— 18
»	Castrogiovanni .	723	001	938	965	— 27
»	Caltanissetta. .	773	979.945	894	961	— 67

Non è ancor tempo di istituire una vera discussione su questi risultati, messi anche in raffronto con quelli ottenuti nella regione orientale dell'Isola dal ch.^{mo} prof. Riccò, perchè non ancora abbiamo nozioni sulla gravità lungo la costa meridionale, mercè cui tutta l'Isola verrà ad essere gravimetricamente esplorata sia nel suo circuito, sia nel suo centro. Tali studî lungo la costa sud, saranno intrapresi questo anno medesimo, sempre coll'appoggio della R. Commissione geodetica; e dopo di essi, si potrà istituire un sistema sufficientemente determinato di curve isanomale in Sicilia. Però sin da ora si può fare qualche osservazione.

Sapendo che l'anomalia all'Etna fu dal prof. Riccò determinata in $-0^{cm},013$ [1] si vede come nella regione sottostante al centro dell'Isola vi sia un difetto di gravità più cospicuo che sotto l'Etna. Si noti che il detto centro è un distretto eminentemente disseminato di miniere di solfo. Inoltre, accoppiando le mie misure con quelle già citate della regione orientale [1], si possono schizzare le *parti settentrionali* delle curve isanomale, per quanto rudimentalmente si vogliano considerare; ma notevole è la successione progressiva di esse. La curva settentrionale più esterna è tutta marina, congiunge quasi esattamente Ustica con Lipari; la seconda, più interna, ha il suo decorso fra Pantelleria, Favignana, Messina; la 3^{a} che si stende dentro

[1] V. Comptes-rendus de la XIVe Conférence générale de l'Ass. Géod. intern. 1905, pag. 203.

la seconda, corre fra Trapani e Taormina, all'incirca; la 4ª è quella di Palermo, che va a perdersi nei dintorni dell'Etna verso Milo e Nicolosi; la 5ª, sempre più interna, da Termini accenna a Randazzo; la 6ª tende a legare, entro alla 5ª, Corleone con Paternò. Infine restano i tre punti centralissimi dell'Isola, Vicaretto, Castrogiovanni e Caltanissetta, dei quali i primi due possono lasciarci sbozzare una settima curva interna che passa frammezzo ad essi: Caltanissetta resta isolata, col minimo valore d'anomalìa sinora determinato in Sicilia. Si ha dunque un vero gradiente gravimetrico col centro (minimo) a Caltanissetta, e che avvolge tutta la parte centrale e settentrionale dell'Isola, stendendosi sino ad Ustica e a Lipari, estreme stazioni possibili rispetto alla Sicilia verso Nord, a non contare Stromboli che pare faccia sistema col continente. Sarà interessante vedere come si comporta questo gradiente verso Sud; ma in attesa di ciò, mi piace conchiudere osservando che attorno all'Etna, e col minimo alla vetta, esiste un altro gradiente locale caratteristico del gran Vulcano, che ha una curiosa analogia col gradiente generale di cui sopra ho sbozzato l'andamento. Dall'Osservatorio Etneo a quello di Catania, abbiamo la stessa anomalia relativa [1], che tra Caltanissetta e Palermo, con distanza cinque volte maggiore, ma con un dislivello cinque volte minore all'incirca. Questa circostanza dipende da cause fortuite, o è l'esponente di qualche correlazione fra la distribuzione delle masse sotto il vulcano, e quella relativa all'intera Isola?... Ai nuovi studi il chiarire, se pur sia possibile, simili interessanti risultati.

Matematica. — *Sulle coppie di varietà geodeticamente applicabili.* Nota di Guido Fubini, presentata dal Socio L. Bianchi.

1. Continuo lo studio iniziato nella Nota pubblicata con lo stesso titolo in questi Rendiconti (18 giugno 1905). Generalizzerò la ricerca alle varietà a più di tre dimensioni, limitandomi qui al caso più simmetrico e interessante delle varietà V (di Levi-Civita), il cui elemento lineare è del tipo:

$$ds^2 = \sum_{i=1}^{n} [\Pi'_j(\psi_i - \psi_j)]\, dx_i^2 \tag{1}$$

dove le x_i sono le coordinate correnti, ψ_i è funzione delle x_i (eventualmente costante), Π'_j indica che j percorre tutti i valori, eccetto $j = i$. Tutte le ψ sono distinte, perchè si suppone (1) non degenere. Indicheremo, come nella prima Nota, con y_i un nuovo sistema di variabili, tali che l'elemento (1),

[1] V. Riccò, *Determinazione di gravità relative in 43 luoghi*, ecc. Spettroscopisti, vol. XXXII.

espresso per mezzo di esse, è ancora dello stesso tipo $\sum_{i=1}^{n}[\Pi'_j(\varphi_i-\varphi_j)]dy_i^2$, dove φ_i è funzione della sola y_i. Con I indico l'Iacobiano delle x rispetto alle y; con $\begin{pmatrix} i \\ j \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} ij \\ lm \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} ijl \\ mqp \end{pmatrix}$ ecc. indico i suoi minori $\frac{\partial x_i}{\partial y_j}$, $\frac{\partial(x_i\, x_j)}{\partial(y_l y_m)}$, $\frac{\partial(x_i\, x_j\, x_l)}{\partial(y_m\, y_q\, y_p)}$ ecc. Con C_{lm}^{ij} indico il complemento algebrico in I di $\begin{pmatrix} ij \\ lm \end{pmatrix}$. Indicando con $(il\,,mp)$, $(il\,,mp)_y$ i simboli di Riemann di prima specie relativi ai due elementi lineari, si ha che essi sono tutti nulli, eccetto quelli del tipo $(il\,,il) = -(li\,,il)$, $(i \neq l)$, $(il\,,il)_y = -(li\,,il)_y$, e che quindi:

$$(2) \qquad (il\,,pq)_y = \sum_{rs}(rs\,,rs)\begin{pmatrix} rs \\ il \end{pmatrix}\begin{pmatrix} rs \\ pq \end{pmatrix}.$$

Con $[ij]$ indicherò la curvatura $\frac{(ij\,,ij)}{a_{ii}\,a_{jj}}$, $(i \neq j)$; con $[ijk]$ indicherò l'espressione: $\frac{[ij]-[ik]}{\psi_j-\psi_k}$ $(i \neq j \neq k \neq i)$ e infine con $[ijhk]$ indico l'espressione: $\frac{[ijh]-[ijk]}{\psi_h-\psi_k}$, se gli indici $i\,,j\,,h\,,k$ sono tutti distinti.

2. Lemma I. — *Hanno luogo le seguenti identità:*

$$(3) \qquad \frac{[ij]}{(\psi_k-\psi_i)(\psi_k-\psi_j)}+\frac{[jk]}{(\psi_i-\psi_j)(\psi_i-\psi_k)}+\frac{[ki]}{(\psi_j-\psi_k)(\psi_j-\psi_i)}=0$$

$$(4) \qquad (\psi_i-\psi_j)[kij]+(\psi_j-\psi_l)[kjl]+(\psi_l-\psi_i)[kli]=0$$

$$(5) \qquad \frac{\partial[ij]}{\partial x_k}=\psi'_k[ijk]$$

$$(6) \qquad \frac{\partial[ijk]}{\partial x_l}=\psi'_l[ijkl]$$

se gli indici $i\,,j\,,k\,,l$ sono tutti distinti. Le espressioni $[ijk]$, $[ijkl]$ sono rispettivamente simmetriche negli indici $i\,,j\,,k$ e $i\,,j\,,k\,,l$.

La (4) si verifica tosto, ricordando che $(\psi_i-\psi_j)[kij]=[ki]-[kj]$ ecc.

Le (3), (5), (6) si verificano col calcolo effettivo.

Dalle (3), (4) scende subito l'ultima parte del precedente teorema [1].

Lemma II. — *Condizione necessaria e sufficiente, affinchè l'elemento* (1) *sia a curvatura costante, è che tutti i simboli* $[ijk]$ *siano nulli.*

Infatti, se lo spazio è a curvatura costante in ogni singolo punto, è sempre $[ij]=[ik]$, ossia $[ijk]=0$. Viceversa, se tutti i simboli $[ijk]$ sono nulli, lo spazio è a curvatura costante in ogni singolo punto. E questa curvatura è poi una costante effettiva (come risulta in generale da un teorema di Schur) o come si deduce dalle (5), che ne dimostrano identicamente nulle le derivate prime.

3. Ora (Nota 1ª, § 3) noi possiamo senz'altro trascurare il caso di varietà a curvatura costante, ossia (lemma II) potremo ammettere che almeno uno dei simboli $[ijk]$ sia diverso da zero. Vale in tal caso il seguente

Teorema fondamentale. *Se* (1) *non è a curvatura costante, esiste almeno un indice* l, *tale che tutti i simboli* $[ijk]$, *per cui uno degli indici* i, j, k *è uguale a* l, *sono senza eccezione diversi da zero.*

Infatti, se tutti i simboli $[ijk]$ sono differenti da zero, allora ognuno degli indici $1, 2, \ldots, n$ si può assumere come indice l. Sia invece p. es. $[123]=0$; indicheremo con $1, 2, 3, \ldots, t$ tutti gli indici tali che $[ijk]=0$ per $i \leq t, k \leq t, j \leq t$. Poichè non tutti i simboli $[pqr]$ sono nulli, sarà $t < n$; ma certamente è $t \geq 3$.

[1] Si trova che

$$[12]=\left\{-\frac{1}{2}\frac{\psi_1''}{\psi_1-\psi_2}\frac{1}{a_{11}}+\frac{1}{4}\frac{\psi_1'^2}{\psi_1-\psi_2}\frac{1}{a_{11}}\left[\frac{1}{\psi_1-\psi_2}+\sum_l{}'\frac{1}{\psi_1-\psi_l}\right]\right\}_{rot(1,2)}$$
$$-\frac{1}{4}\sum_3^n\frac{\psi_i'^2}{a_{ii}}\frac{1}{(\psi_i-\psi_1)(\psi_i-\psi_2)}$$

$$[123]=\left\{-\frac{1}{2}\frac{\psi_1''}{a_{11}(\psi_1-\psi_2)(\psi_1-\psi_3)}+\frac{1}{4}\frac{\psi_1'^2}{a_{11}}\frac{1}{(\psi_1-\psi_2)(\psi_1-\psi_3)}\times\right.$$
$$\left.\times\left[\frac{1}{\psi_1-\psi_2}+\frac{1}{\psi_1-\psi_3}+\sum_l{}'\frac{1}{\psi_1-\psi_l}\right]\right\}_{rot(1,2,3)}$$
$$-\frac{1}{4}\sum_4^n\frac{\psi_i'^2}{a_{ii}}\frac{1}{(\psi_i-\psi_1)(\psi_i-\psi_2)(\psi_i-\psi_3)}$$

$$[1234]=\left\{-\frac{1}{2}\frac{\psi_1''}{a_{11}(\psi_1-\psi_2)(\psi_1-\psi_3)(\psi_1-\psi_4)}+\frac{1}{4}\frac{\psi_1'^2}{a_{11}}\frac{1}{(\psi_1-\psi_2)(\psi_1-\psi_3)(\psi_1-\psi_4)}\times\right.$$
$$\left.\times\left[\frac{1}{\psi_1-\psi_2}+\frac{1}{\psi_1-\psi_3}+\frac{1}{\psi_1-\psi_4}+\sum_l{}'\frac{1}{\psi_1-\psi_l}\right]\right\}_{rot(1,2,3,4)}$$
$$-\frac{1}{4}\sum_5^n\frac{\psi_i'^2}{a_{ii}(\psi_i-\psi_2)(\psi_i-\psi_3)(\psi_i-\psi_4)(\psi_i-\psi_1)}\quad\text{e analoghe}$$

dove $\sum{}'\frac{1}{\psi_1-\psi_l}$ indica che l percorre tutti i valori $(1, 2, \ldots n)$ eccetto il valore $l=1$, e dove $\}\cdots\{_{rot(1,\ldots)}$ indica la somma dell'espressione tra $\}\{$ e delle analoghe, che si ottengono, rotando gli indici $1, \ldots$.

In primo luogo io dico che ψ_h (per $h > t$) è costante; basterà dimostrare che, se $\psi_h \neq$ cost, allora $[ijh] = 0$ (per $i \leq t, j \leq t, i \neq j$). Infatti sia $k \leq t, k \neq i, k \neq j$. Sarà $[kij] = 0$ e quindi $\frac{\partial [kij]}{\partial x_h} = \psi'_h [kijh] = 0$; e, poichè $\psi'_h \neq 0$, sarà $[kijh] = 0$, ossia $[kij] - [hij] = 0$; ma, poichè $[kij] = 0$, sarà pure $[hij] = 0$. Tutte le ψ, non uguali a una costante, hanno perciò un indice non maggiore di t; e noi le potremo quindi indicare con $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_d$, dove $d \leq t$ (1). Io dico ora che *tutti i simboli* $[pqr]$, *per cui anche uno solo degli indici* p, q, r *sia maggiore di* t, *sono differenti da zero.* Infatti sia $i \leq t, j \leq t, h > t, m \leq d$ $(i \neq j \neq m \neq i)$. Sarà, poichè $[mij] = 0$, per (6):

$$\frac{\partial [ijh]}{\partial x_m} = \psi'_m [hmji] = \frac{\psi'_m}{\psi_m - \psi_h} \{[ijm] - [ijh]\} = -\frac{\psi'_m}{\psi_m - \psi_h} [ijh].$$

Scrivendo questa uguaglianza per tutti i valori di m $(\leq d)$ distinti da i, j, otterremo, integrando e indicando con β_{hij} una funzione di x_i, x_j:

$$[ijh] = \frac{\beta_{hij}}{(\psi_h - \psi_1)(\psi_h - \psi_2) \ldots (\psi_h - \psi_d)} : (h > t, j \leq t, j \leq t).$$

Indicando con α_{hij} una nuova funzione di x_i, x_j, possiamo scrivere questa equazione nel modo seguente:

$$[ijh] = \frac{\alpha_{hij}}{a_{hh}(\psi_h - \psi_i)(\psi_h - \psi_j)}$$

e analoghe (2).

Sia ora $k \leq t, k \neq i, k \neq j$. Dalla (4) si trae che tra i simboli $[hij], [hjk], [ijk]$ esiste un'identità, che per le formule precedenti e per la $[ijk] = 0$, diventa: $\alpha_{hij} - \alpha_{hkj} = 0$. Da questa uguaglianza si deduce che tutte le α_{hij} sono uguali a una stessa quantità α_h dipendente solo dall'indice h. Poichè poi $\alpha_h = \alpha_{hij}$ si trova che α_h è indipendente da x_k e quindi, per simmetria, anche da x_i, x_j. Ma, poichè $\alpha_h = \alpha_{hij}$ è funzione soltanto di x_i, x_j, avremo che α_h è una costante.

Poichè poi non tutti i simboli $[hij]$ $(i \leq t, j \leq t, i \neq j)$ sono nulli, sarà certamente $\alpha_h =$ cost $\neq 0$ e quindi *tutti i simboli* $[hij]$ $(i \leq t, i \leq t, i \neq j)$ *sono diversi da zero.* Ricordo ora che (se, c. s., $m \leq d, i \leq t, i \neq m, h > t$) per le (5):

$$\frac{\partial [ih]}{\partial x_m} = \psi'_m [him] = \frac{\alpha_h \psi'_m}{a_{hh}(\psi_h - \psi_i)(\psi_h - \psi_m)}.$$

(1) Ricordo che esiste certamente qualche ψ non costante; altrimenti lo spazio sarebbe a curvatura costante (nulla): ciò, che abbiamo escluso.

(2) Ricordo che $[ijh]$ non dipende da x_s, se $\psi_s =$ cost: altrettanto avviene quindi di α_{hij} (anche se $s = i$, oppure $s = j$). In ogni caso è poi $\alpha_{hij} = \alpha_{hji}$, poichè $[hij] = [hji]$.

Scrivendo questa equazione per tutti i valori di m $(m \leq d\,;\, m \neq i)$ si trova, integrando:

$$[ih] = \frac{\alpha_h}{a_{hh}(\psi_h - \psi_i)} + \lambda_{ih}$$

dove λ_{ih} è funzione al massimo di x_i.

Valgono poi equazioni analoghe al variare di i $(i \leq t)$ e di $h(h > t)$. Ricordiamo ora che (se $j \leq t$ è $[ih] - [ji] = (\psi_h - \psi_j)[hij]$. Ricordando i valori di $[ih], [hij]$, si trova che $\lambda_{ih} = [ij]$ e quindi anche $\lambda_{jh} = [ij]$. Tutte le quantità $\lambda_{ih}(i \leq t)$ sono perciò uguali fra di loro; e poichè λ_{ih} e λ_{jh} (quantità uguali) non dipendono che da $x_i(x_j)$, tutte le λ_{ih} saranno uguali a una stessa costante λ_h. Così pure tutti i simboli $[ij]$ $(i \leq t, j \leq t, i \neq j)$ sono pure uguali a questa quantità λ_h, che è perciò indipendente dall'indice h, e che noi potremo senz'altro indicare con λ. In definitiva è dunque

$$(7) \qquad [ij] = \lambda\ (\lambda = \text{cost})\ (i \leq t\,, j \leq t)\,; [ih] = \frac{\alpha_h}{a_{hh}(\psi_h - \psi_i)} + \lambda$$
$$(\alpha_h = \text{cost} \neq 0)$$

Ora è facile vedere che *anche tutti i simboli* $[h\varkappa j]$ $(h > t\,, \varkappa > t, j \leq t)$ *sono differenti da zero.* Se p. e. fosse $[h\varkappa j] = 0$, sarebbe $[j\varkappa] = [jh]$, ossia per (7) $\alpha_h\, a_{\varkappa\varkappa}(\psi_\varkappa - \psi_j) = \alpha_\varkappa\, a_{hh}(\psi_h - \psi_j)$: ciò che è assurdo, perchè $\alpha_h \neq 0$, $\alpha_\varkappa \neq 0$ $(\alpha_h = \text{cost}\,, \alpha_\varkappa = \text{cost})$, $\psi_m(m \leq d)$ dipende solo da x_m, e almeno una delle ψ_m non è costante. Così pure anche *tutti i simboli* $[h\varkappa\chi]$ $(h > t\,,\ \varkappa > t\,,\ \chi > t)$ $(h \neq \varkappa \neq \chi \neq h)$ *sono differenti da zero.* Se p. es. fosse $[h\varkappa\chi] = 0$, sarebbe $[h\varkappa] = [h\chi]$. Ora dall'identità (cfr. la (3)) tra $[ih]$, $[i\varkappa]$, $[h\varkappa]$ $(i \leq t)$ si deduce $[h\varkappa]$ in funzione di $[hi]$, $[i\varkappa]$; e, per le (7), si trova:

$$[h\varkappa] = \frac{1}{\psi_\varkappa - \psi_h}\left[\frac{\alpha_\varkappa}{a_{\varkappa\varkappa}} - \frac{\alpha_h}{a_{hh}}\right].$$

Formula analoga vale per $[h\chi]$. Se dunque fosse $[h\varkappa] = [h\chi]$, sarebbe:

$$\frac{\alpha_h}{a_{hh}}(\psi_\chi - \psi_\varkappa) + \frac{a_\varkappa}{a_{hh}}(\psi_h - \psi_\chi) + \frac{a_\chi}{a_{\chi\chi}}(\psi_\varkappa - \psi_h) = 0$$

equazione assurda per le ragioni dette più sopra. In conclusione: *tutti i simboli* $[pqr]$, *per cui anche uno solo degli indici* $p\,, q\,, r$ *è maggiore di* t, *sono differenti da zero.* Basta dunque scegliere l in guisa che $n \leq l$, $l > t$, perchè sia dimostrato il nostro teorema iniziale.

4. Premesso questo, daremo una formula essenziale al nostro scopo. Per noti teoremi sui determinanti è identicamente (vedi § 1)

$$\sum_{i,k} \binom{i\,k}{\alpha\beta} C^{ik}_{rs} = 0 \quad (\alpha\,, \beta\,, r\,, s = 1\,, 2\,, \ldots, n\,;\ \alpha < \beta\,;\ r < s\,;\ \alpha \neq r\,;\ \beta \neq s$$
$$\text{oppure } \alpha = r\,, \beta \neq s\,, \text{ oppure } \alpha \neq r\,, \beta = s).$$

Con gli stessi indici è pure (§ 1) nullo $(\alpha\beta\,,rs)_y$ e per la (2) sarà:

$$0=(\alpha\beta\,,rs)_y=\sum_{i,k}(ik\,,ik)\binom{ik}{\alpha\beta}\binom{ik}{rs}.$$

Confrontando con la precedente identità, otteniamo (poichè $\mathrm{I}\neq 0$):

$$(8)\qquad (ik\,,ik)\binom{ik}{rs}=\varrho_{rs}\,\mathrm{C}_{rs}^{ik}$$

dove ϱ_{rs} è un fattore di proporzionalità, dipendente soltanto dagli indici r,s. Nè può essere $\varrho_{rs}=\infty$; chè altrimenti sarebbe $\mathrm{C}_{rs}^{ik}=0$ e quindi $\mathrm{I}=0$. Poichè nell'elemento trasformato, il coefficiente di $dy_m\,dy_p$ $(m\neq p)$ è nullo, avremo che:

$$\sum_{\varepsilon=1}^{n}a_{\varepsilon\varepsilon}\binom{\varepsilon}{i}\binom{\varepsilon}{k}=0\quad(k=r,\text{ oppure }k=s\,;\ i\neq r\,,i\neq s)$$

$$(r\neq s\ ;\ r\,,s=1\,,2\,,\ldots,n).$$

Tenendo fisso k, facciamo variare i; otterremo così $n-2$ equazioni lineari tra le $a_{\varepsilon\varepsilon}\binom{\varepsilon}{k}$. Indichiamo con $p\,,q\,,\varrho$ tre indici distinti $(\leq n)$; ed eliminiamo tra queste equazioni tutte le $a_{\varepsilon\varepsilon}\binom{\varepsilon}{k}$, eccetto quelle corrispondenti a $\varepsilon=p\,,\varepsilon=q\,,\varepsilon=\varrho$. Otteniamo così:

$$[a_{pp}\,\mathrm{C}_{rs}^{q\varrho}]\binom{p}{k}+[a_{qq}\,\mathrm{C}_{rs}^{\varrho p}]\binom{q}{k}+[a_{\varrho\varrho}\,\mathrm{C}_{rs}^{pq}]\binom{\varrho}{k}=0$$

Queste due equazioni (una per $k=r$, e una per $k=s$) danno, risolute, rispetto alle quantità entro [ ] che:

$$(9)\qquad a_{pp}\,\mathrm{C}_{rs}^{q\varrho}=\tau_{rs}^{pq\varrho}\binom{q\varrho}{rs}\ \text{ e analoghe}$$

oltre quelle che si ottengono rotando $p\,,q\,,\varrho$ e ricordando che $\tau_{rs}^{pq\varrho}=\tau_{rs}^{q\varrho p}=\tau_{rs}^{\varrho pq}$, dove queste τ sono dei fattori di proporzionalità. Se $\tau_{rs}^{pq\varrho}=\infty$, allora anche $\binom{q\varrho}{rs}=\binom{\varrho p}{rs}=\binom{pq}{rs}=0$; ma, per le (8), anche i primi membri di (9) sarebbero nulli; anche in questo caso $\tau_{rs}^{pq\varrho}$ si può dunque supporre finito. Confrontando (8), (9) otteniamo (posto $q=i\,,\varrho=k$)

$$(10)\qquad [a_{pp}\,(ik\,,ik)-\varrho_{rs}\,\tau_{rs}^{pik}]\binom{ik}{rs}=0$$

e le analoghe, che si ottengono rotando $p\,,i\,,k$ e ricordando che $\tau^{pik}=\tau^{ikp}=$ $=\tau^{kpi}$. Se due delle $\binom{ik}{rs}\,,\binom{kp}{rs}\,,\binom{pi}{rs}$ sono diverse da zero, p. es. le prime due, allora è:

$$a_{pp}(ik\,,ik)=\varrho_{rs}\,\tau_{rs}^{pik}=a_{ii}(kp\,,kp)\ \text{ ossia }[ik]=[kp]\ \text{ ossia }[ikp]=0\,.$$

Riassumendo avremo così: *Se* $[pik] \neq 0$, almeno *due dei tre simboli* $\begin{pmatrix} pi \\ rs \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} ik \\ rs \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} kp \\ rs \end{pmatrix}$ $(r \neq s)$ *sono differenti da zero* (comunque siano scelti gli indici distinti r, s).

5. Permutando gli indici delle x e delle y, potremo supporre che l'indice l del § 3 sia uguale a 1 e che (poichè $\mathrm{I} \neq 0$) $\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 12 \\ 12 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 123 \\ 123 \end{pmatrix}, \ldots, \begin{pmatrix} 12\ldots n-1 \\ 12\ldots n-1 \end{pmatrix}$ siano differenti da zero. Essendo $[123] \neq 0$, due almeno dei minori $\begin{pmatrix} 12 \\ 12 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 23 \\ 12 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 31 \\ 12 \end{pmatrix}$ (cfr. § 4) sono nulli; e poichè $\begin{pmatrix} 12 \\ 12 \end{pmatrix} \neq 0$, sarà $\begin{pmatrix} 23 \\ 12 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 31 \\ 12 \end{pmatrix} = 0$. Queste sono due equazioni lineari in $\begin{pmatrix} 3 \\ 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 3 \\ 2 \end{pmatrix}$, da cui discende $\left(\text{poichè } \begin{pmatrix} 12 \\ 12 \end{pmatrix} \neq 0\right)$ $\begin{pmatrix} 3 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3 \\ 2 \end{pmatrix} = 0$. Poichè $\begin{pmatrix} 123 \\ 123 \end{pmatrix} \neq 0$, sarà dunque $\begin{pmatrix} 3 \\ 3 \end{pmatrix} \neq 0$. Per la stessa ragione almeno uno dei minori $\begin{pmatrix} 32 \\ 23 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} 23 \\ 13 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 23 \\ 21 \end{pmatrix}$ è differente da zero; poichè $0 = \begin{pmatrix} 3 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3 \\ 2 \end{pmatrix}$, l'ultimo di essi è nullo; e quindi almeno uno dei minori $\begin{pmatrix} 23 \\ 23 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 23 \\ 13 \end{pmatrix}$ è differente da zero. In ogni caso, permutando al più (com'è lecito) y_1, y_2 potremo supporre $\begin{pmatrix} 23 \\ 23 \end{pmatrix} \neq 0$. E poichè $[123] \neq 0$, sarà (cfr. § 4) $\begin{pmatrix} 12 \\ 23 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 13 \\ 23 \end{pmatrix} = 0$, da cui, come sopra, discende $\begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 3 \end{pmatrix} = 0$. Poichè $\begin{pmatrix} 123 \\ 123 \end{pmatrix} \neq 0$, sarà $\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \neq 0$, e quindi anche $\begin{pmatrix} 13 \\ 13 \end{pmatrix} \neq 0$. Ma, poichè $[123] \neq 0$, sarà $\begin{pmatrix} 12 \\ 13 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 23 \\ 13 \end{pmatrix} = 0$ e quindi $\begin{pmatrix} 2 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 \\ 3 \end{pmatrix} = 0$. In conclusione soltanto i termini diagonali di $\begin{pmatrix} 123 \\ 123 \end{pmatrix}$ sono diversi da zero. Poichè poi $\begin{pmatrix} 12 \\ 12 \end{pmatrix} \neq 0$ e $[124] \neq 0$, sarà (cfr. § 4) $\begin{pmatrix} 14 \\ 12 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 24 \\ 12 \end{pmatrix} = 0$ e quindi $\begin{pmatrix} 4 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 \\ 2 \end{pmatrix} = 0$. Analogamente si prova che $\begin{pmatrix} 4 \\ 3 \end{pmatrix} = 0$ e quindi, poichè $\begin{pmatrix} 1234 \\ 1234 \end{pmatrix} \neq 0$, che $\begin{pmatrix} 4 \\ 4 \end{pmatrix} \neq 0$. Sarà perciò $\begin{pmatrix} 14 \\ 14 \end{pmatrix} \neq 0$; e quindi, poichè $[124] \neq 0$, sarà (cfr. § 4) $\begin{pmatrix} 12 \\ 14 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 24 \\ 14 \end{pmatrix} = 0$, ossia $\begin{pmatrix} 2 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 \\ 4 \end{pmatrix} = 0$. In modo analogo si prova che $\begin{pmatrix} 1 \\ 4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3 \\ 4 \end{pmatrix} = 0$, ossia che anche in $\begin{pmatrix} 1234 \\ 1234 \end{pmatrix}$ soltanto i termini diagonali sono differenti da zero. Così continuando, si dimostra che anche in I soltanto i termini diagonali

sono differenti da zero, ossia che x_i è funzione soltanto di y_i. Il che si puo enunciare così (appena si ricordi che noi abbiamo fatto delle permutazioni sugli indici delle x e delle y): *Se lo spazio* (1) *non è curvatura costante, una trasformazione che porti l'elemento* (1) *in un elemento dello stesso tipo, può, al più, permutare tra loro le ipersuperficie coordinate. Da cui si deduce che uno spazio* (1) *a curvatura non costante, non può ammettere più di un sistema coordinato x_i di Levi-Civita, appunto come per* $n = 3$. Ciò che risolve una prima parte della nostra questione.

Gli spazî (1) si caratterizzano invariantivamente, come per $n = 3$, osservando che le linee x_i sono linee principali, nel senso del prof. Ricci (Atti dell'Istituto Veneto, 1904). Se fosse vero, e si potesse dimostrare in modo semplice e diretto (ciò che non pare possibile senza lunghi calcoli) che le curvature principali sono tutte distinte, si sarebbe in nuovo modo dimostrato il presente teorema.

Fisica. — *Sui costituenti radioattivi dei sedimenti di Echaillon e Salins Moutiers.* Nota di G. A. Blanc presentata dal Socio P. Blaserna.

In una Nota pubblicata nel numero di gennaio u. s. del « Philosophical Magazine » annunciavo di aver constatato come i sedimenti di alcune acque termali della Savoia, e precisamente di quelle di Echaillon presso Saint Jean de Maurienne e di Salins-Moutiers, avessero la proprietà di emettere un'emanazione radioattiva avente caratteri simili a quelli dell'emanazione del Torio, vale a dire la cui attività andava scemando col tempo, riducendosi di metà in circa un minuto primo, e che per di più presentava la proprietà di comunicare ai corpi coi quali veniva a contatto, e specialmente a quelli carichi di elettricità negativa, un'*attività indotta* la quale andava poi sparendo col tempo riducendosi di metà in circa undici ore. Inoltre era possibile mediante riscaldamento di estrarre da quei medesimi fanghi delle tracce di emanazione di tipo radio, vale a dire la cui attività andava riducendosi col tempo cadendo a metà in poco più di tre giorni e capace di provocare un'attività indotta riducentesi di metà in circa mezz'ora. Era ovvio quindi ammettere che quei sedimenti dovessero contenere, oltre alle tracce di radio che varî sperimentatori avevano constatate nei depositi di molte sorgenti, anche dei sali di torio; tuttavia era notevole il fatto che la quantità di emanazione che da essi si poteva ottenere sembrava richiedere la presenza di quantità abbastanza rilevanti di questo elemento, mentre sino allora non si era mai inteso a parlare di giacimenti toriferi in quelle regioni.

È noto che le quantità di emanazione che si possono estrarre da un dato peso di torio dipendono dal suo stato di combinazione; l'idrato, ad

esempio, che è il composto dotato di maggior potere emanante, ne mette in libertà una quantità centinaia di volte maggiore di quella che si può ottenere dagli altri sali. Ora anche nell'ipotesi che il torio si fosse trovato nei fanghi in condizioni tali da liberare la maggior quantità possibile di emanazione, si doveva concludere che esso costituiva dal tre al quattro per cento della loro massa totale.

Alla fine della suddetta Nota annunciavo di aver intrapreso una ricerca allo scopo di separare dai fanghi i costituenti radioattivi in essi contenuti. Tale lavoro, incominciato con piccole quantità di materiale, non diede a tutta prima risultati concludentissimi. Il metodo da me adottato consisteva nell'attaccare il sedimento di Echaillon o di Salins-Moutiers con acqua regia, evaporare a secchezza per far passare la silice allo stato insolubile, indi riprendere con acido cloridrico diluito e filtrare; ottenevo in questo modo una soluzione fortemente colorata in giallo da percloruro di ferro; il residuo insolubile non si dimostrava che debolmente attivo.

Lasciando la soluzione a sè per un certo tempo, era possibile ottenere da essa delle tracce di emanazione di tipo radio, facendovi gorgogliare dell'aria. Aggiungendo poi qualche goccia di acido solforico ottenevo un leggerissimo precipitato di solfati dotato di forte attività, ma privo completamente di emanazione del tipo torio. I prodotti in tal modo ottenuti presentavano un'attività che era varie centinaia di volte superiore a quella di un ugual peso di nitrato d'uranile.

È noto che un sale di radio, il quale dopo essere stato in soluzione viene condotto allo stato solido, mostra durante un certo periodo di tempo successivo alla sua preparazione un aumento notevole di attività dovuto al fatto che l'emanazione la quale sfugge da esso mentre è in soluzione, rimane invece occlusa allorquando il sale stesso si trova allo stato solido, accumulandosi in esso ed accrescendone quindi l'attività; s'ottiene uno stato di equilibrio radioattivo, solo allorquando la quantità di emanazione prodotta è compensata in ogni istante dalla quantità di essa che si distrugge. Ora un fatto notevole è che i prodotti da me ottenuti nel suddetto modo non mostravano dopo la loro preparazione che un piccolissimo incremento di attività, in nessun modo paragonabile a quello che si sarebbe osservato in condizioni normali con un sale di radio. Delle esperienze da me fatte in proposito mi mostrarono infatti che precipitando allo stato di solfato una piccola quantità di cloruro di bario radifero proveniente dalla Société Centrale de Produits Chimiques di Parigi, l'aumento relativo di attività subìto dal sale dopo la sua preparazione era incomparabilmente maggiore di quello che osservavo coi solfati ottenuti dalla soluzione cloridrica dei sedimenti.

Non ho ancora potuto giungere ad una conclusione definitiva, ma non mi sembra improbabile che in quei prodotti esista, oltre a tracce di radio, un'altra sostanza attiva; sono in corso delle esperienze per chiarire tale

questione e spero potere presto comunicare dei risultati definitivi in proposito.

Dopo la separazione dei solfati attivi di cui ho parlato ora, aggiungevo alla soluzione cloridrica dell'ammoniaca, ottenendo così un voluminoso precipitato di idrati, il quale mostravasi notevolmente più attivo del fango primitivo. Col trattare questi idrati con acido ossalico veniva mandata in soluzione la totalità del ferro in essi contenuto, ed il residuo insolubile veniva convertito in ossido, mediante calcinazione, e questo alla sua volta, trattato con acido solforico diluito nel suo peso d'acqua. In tal modo ottenevo da una parte un residuo insolubile contenente ancora una certa quantità dei solfati attivi menzionati sopra, e dall'altra una soluzione dalla quale era possibile, mediante l'aggiunta di ammoniaca, di ottenere un precipitato di idrati la cui attività ed il cui potere emanante erano in genere superiori a quelli di un egual peso di idrato di torio. Data la scarsità dei prodotti così ottenuti non mi fu tuttavia possibile il raggiungere un'ulteriore concentrazione dell'attività, e non credetti perciò di poter trarre conclusioni definitive prima di aver operato su quantità maggiori di materiale.

Mi rivolsi quindi al Sindaco della Città di Saint Jean di Maurienne, il quale gentilmente mi rispose che avrebbe provveduto a far vuotare i bacini sottostanti allo Stabilimento di Echaillon allo scopo di estrarne la maggior quantità possibile di fanghi. L'operazione tuttavia non potè aver luogo se non a primavera inoltrata.

Nel frattempo i sigg. Elster e Geitel pubblicavano una loro ricerca intorno alla radioattività dei fanghi di Baden-Baden e di Bad-Nauheim (1), dalla quale risultava che essi avevano potuto constatare la presenza in quei fanghi di una sostanza la quale pur presentando gli stessi caratteri radioattivi del torio, mostravasi assai più attiva a parità di peso.

A questo lavoro dei sigg. Elster e Geitel fece seguito una Nota preliminare del sig. Hahn (2), il quale annunziava di aver separato da residui di Torianite una sostanza, la quale era dotata di attività e di potere emanante immensamente superiori a quelli di un ugual peso di sale di torio.

Dal canto mio, avendo finalmente a mia disposizione una certa quantità di sedimenti la cui attività era notevolmente superiore a quella del materiale primitivamente trattato, avevo ripreso i tentativi per ottenere una concentrazione maggiore dell'attività stessa.

Dei vari metodi da me tentati per raggiungere tale scopo non descriverò che quello che mi ha dato i migliori risultati. Farò notare intanto a questo proposito che la maggior difficoltà che ho incontrato nel mio lavoro è stata causata dalla tendenza che ha la sostanza radioattiva in questione

(1) Physikalische Zeitschrift, 1 febbraio 1905.

(2) Zeitschr. für phys. Chemie, 9 maggio 1905.

ad essere trascinata dai precipitati formati nella sua soluzione; ne risulta, infatti, che gran parte della materia attiva viene persa nel corso delle varie operazioni.

Il procedimento consisteva nel trattare anzitutto il materiale, il quale si presenta sotto forma di una polvere bruna rossastra, con acido cloridrico diluito, il che aveva per effetto di mandare in soluzione la massima parte del ferro in esso contenuto, pur rimanendo l'attività di tipo torio quasi totalmente nel residuo insolubile. Questo residuo veniva quindi trattato con acqua regia bollente, evaporato a secchezza e ripreso con acido cloridrico prima concentrato e poi diluito; ottenevo in tal modo di mandare in soluzione buona parte della sostanza attiva, la quale veniva poi precipitata mediante ammoniaca insieme al ferro che non era stato eliminato nel primo trattamento con acido cloridrico diluito. Gli idrati così ottenuti, trattati con acido ossalico, lasciavano un residuo il quale veniva sottoposto alle operazioni già descritte prima, vale a dire veniva calcinato e poi trattato con acido solforico diluito nel suo peso d'acqua. Ottenevo così una soluzione dalla quale, mediante l'aggiunta di ammoniaca, separavo un precipitato di idrati avente un'attività varie centinaia di volte superiore a quella di un ugual peso di idrato di torio.

Con prodotti di questo genere mi è stato possibile di determinare le costanti di disattivazione tanto dell'emanazione quanto dell'attività indotta, ed ho trovato dei risultati i quali si possono considerare come identici a quelli ottenuti da Rutherford pei sali di torio.

Ecco ad esempio una delle serie di misure della disattivazione dell'emanazione eseguita secondo il metodo da me descritto nella Nota già citata.

Disattivazione dell' emanazione.

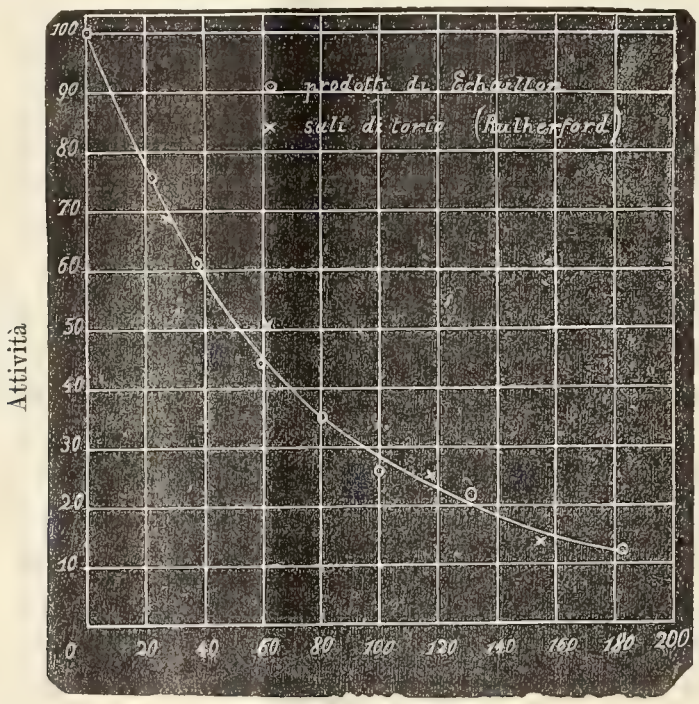
Tempi in min. sec.	Attività
0	100
22	75.9
37.5	61.4
59	44.4
80.5	35.2
100	26
131.5	22
181.5	12.2

La curva corrispondente è rappresentata nella fig. 1 in cui sono anche indicati i risultati ottenuti da Rutherford per l'emanazione prodotta dai sali di torio.

Come è noto, i fenomeni di disattivazione si possono tutti rappresentare mediante una formola esponenziale del tipo:

$$I_t = I_0 \, e^{-\lambda t}$$

in cui I_0 rappresenta l'attività ad un tempo che si sceglie come iniziale, I_t l'attività ad un tempo successivo qualunque t, e la base dei logaritmi ordinarî e λ una costante che varia a seconda della natura della sostanza attiva.



tempi in min. sec.

Fig. 1. — Disattivazione dell'emanazione.

Ho calcolato perciò λ in corrispondenza alla suddetta serie di osservazioni, assumendo per unità di tempo il minuto secondo, ed ho trovato per essa il valore:

$$\lambda = 0.0121$$

Il valore trovato da Rutherford per l'emanazione del torio è:

$$\lambda = 0.0115$$

In quanto poi all'attività indotta, ho eseguito buon numero di misure che tutte hanno dato risultati concordanti. Allorquando l'esposizione del corpo da attivarsi all'azione dell'emanazione non era stata che di breve durata, vale a dire di qualche ora, vi era all'inizio o un leggero aumento, o un periodo stazionario dell'attività, similmente a ciò che Rutherford e in seguito anche Sella e Miss Brookes hanno osservato coi sali di torio. Per lunghe esposizioni,

vale a dire di due o tre giorni, la disattivazione seguiva invece la legge esponenziale solita sino dal momento in cui cessava l'azione attivante dell'emanazione.

La seguente è una delle serie di misure da me eseguite con una lamina di stagnola rimasta esposta all'azione dell'emanazione per 48 ore, e mantenuta carica ad un potenziale negativo di circa 500 volt mediante una pila secca di Zamboni.

Decremento dell'attività indotta.

Tempo in ore	Attività
0	100
0.5	99.7
3.2	79.7
4.9	73.8
6.8	64.2
10.5	52.3
15.5	36
22.6	23.8
27.2	18.2
36	10.6
45.3	6.4
52	3.7
59.2	2.24
69.3	1.30
77.8	0.75

La curva corrispondente è rappresentata nella figura 2, dalla quale si può vedere come i miei risultati concordino con quelli trovati da Rutherford per l'emanazione indotta del torio.

La costante quale l'ho calcolata dalla serie di misure che precede, è:

$$\lambda = 0.0629$$

mentre il valore corrispondente trovato da Rutherford pel torio è:

$$\lambda = 0.0624$$

Da tutto ciò che precede mi sembra poter concludere che, come sembra anche risultare dal lavoro di Elster e Geitel e da quello di Hahn, i fenomeni radioattivi che si osservano nei sali di torio non siano dovuti ad una proprieta intrinseca di quell'elemento stesso, ma siano invece dovuti alla presenza in essi di tracce di un elemento dotato da grande attività, che non si è potuto sinora separare dal torio in conseguenza dell'analogia dei loro caratteri chimici.

Non è possibile il dire per ora se questo elemento sia o no un prodotto di trasformazione del torio, allo stesso modo come, per quanto risulta dalle esperienze di Soddy, il radio è un prodotto di trasformazione dell'uranio. Hoffmann e Zerban hanno affermato di aver ottenuto del torio inattivo. Nell'ipotesi che le loro esperienze fossero precise e che la sostanza attiva di cui sopra fosse effettivamente un prodotto di trasformazione del torio, bisogne-

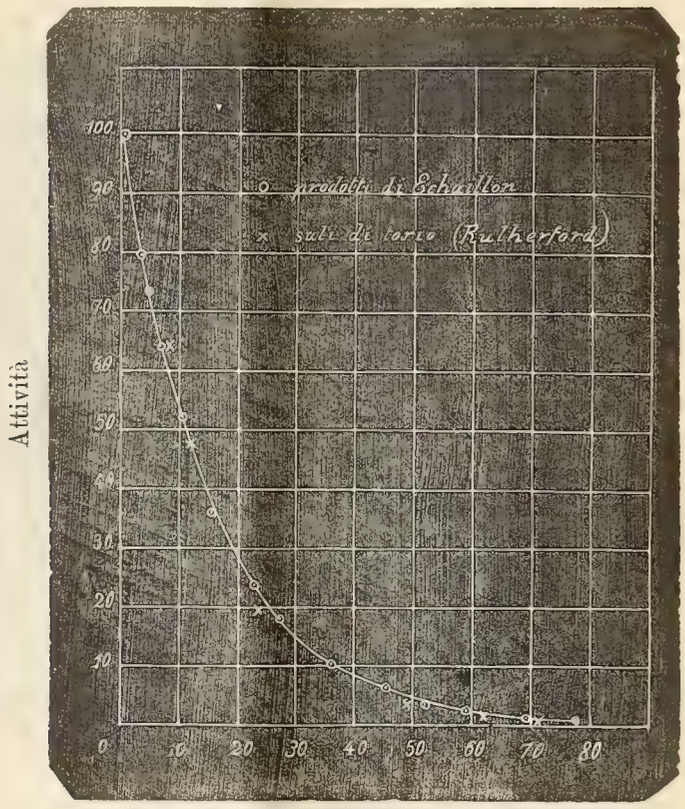


Fig. 2. — Decremento dell'attività indotta.

rebbe ammettere che il trattamento chimico fatto subire ai loro preparati dai suddetti sperimentatori fosse tale da permettere la separazione dei due corpi.

Questo lavoro è stato incominciato nel Laboratorio Municipale della città di Chambéry ed è stato terminato nell'Istituto Chimico Farmaceutico della R. Università di Roma. Tengo a ringraziare nel modo più sincero i rispettivi Direttori, dottore D. Hollande e professore L. Balbiano, per la cortesia colla quale hanno messo a mia disposizione tutto quanto poteva occorrermi. Desidero anche ringraziare il Sindaco ed il Consiglio Municipale di Saint Jean de Maurienne, nonchè il dottor Laissus di Salins-Moutiers ed il sig. Truchet, per avermi cortesemente fornito il materiale che ha servito a questa ricerca.

V. C.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª TRANSUNTI.
2ª MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XIV. (1892-1905). Fasc 6°, 2° sem.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIV. (1892-1905). Fasc. 1°-4°.
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-IV. Vol. V. Fasc. 1°-9°.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XI.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*
ULRICO HOEPLI. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 17 settembre 1905.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Tizzoni e *Bongiovanni*. Ancora sulla cura della rabbia coi raggi del radio e sul loro meccanismo d'azione . . . . . Pag. 297
Venturi. Nuove determinazioni di gravità relativa in Sicilia . . . . . » 309
Fubini. Sulle coppie di varietà geodeticamente applicabili (pres. dal Socio *Bianchi*) . . » 315
Blanc. Sui costituenti radioattivi dei sedimenti di Echaillon e Salins Moutiers (pres. dal Socio *Blaserna*) . . . . . » 322

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Pubblicazione bimensile. *Roma 1 ottobre 1905.* **N. 7.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XIV.° — Fascicolo 7°

2° SEMESTRE.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 1° ottobre 1905.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1905

Smithsonian Institution
National Museum

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei · qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 1° ottobre 1905.

Matematica. — *Sulle distorsioni generate da tagli uniformi.* Nota del Socio VITO VOLTERRA.

1. In una Nota precedente [1], dopo aver messo a confronto (§ 1) le condizioni essenzialmente diverse che si presentano nei due casi in cui in un cilindro cavo si faccia una distorsione dovuta ad un taglio radiale (distorsione d'ordine 6 [2]) oppure ad un taglio uniforme (distorsione d'ordine 1), ho approfondito il primo caso ed ho mostrato che il corpo, dopo la distorsione, non conserva la forma cilindrica, giacchè l'orlo interno delle due basi si rigonfia sollevandosi, si contrae invece l'orlo esterno e si forma un ristringimento nella parte media del cilindro (vedi le figure 6, 7, 8, 9 della Nota precedente). Ancora più sensibili e più singolari sono le deformazioni che si hanno nel caso del taglio uniforme, giacchè il corpo cessa dall'essere simmetrico dopo la distorsione.

Mi permetto nella presente Nota di sviluppare questo caso, sebbene i calcoli siano alquanto complicati, ma anche in questo, come nel precedente, i resultati preveduti dal calcolo sono così bene confermati dall'esperienza che il caso stesso costituisce un esempio istruttivo nella scienza dell'elasticità, tanto più che la sola intuizione, senza essere guidata dal calcolo, o dalle esperienze, non avrebbe potuto condurre a prevedere, nemmeno in modo

(1) Seduta del 18 giugno 1905.

(2) *Salle distorsioni dei solidi elastici più volte connessi.* Seduta del 2 aprile 1905.

grossolano e qualitativo, quale deformazione viene indotta nel corpo dalla distorsione.

Si giunge così ad un resultato molto curioso ed è che preso un anello simmetrico avente la forma di un cilindro cavo è impossibile restringerlo conservandogli la forma cilindrica col togliere una fetta e col risaldare poscia le due faccie del taglio, perchè, se si fa un taglio radiale il corpo viene ad assumere la forma indicata nella figura 6 della Nota precedente, se il taglio

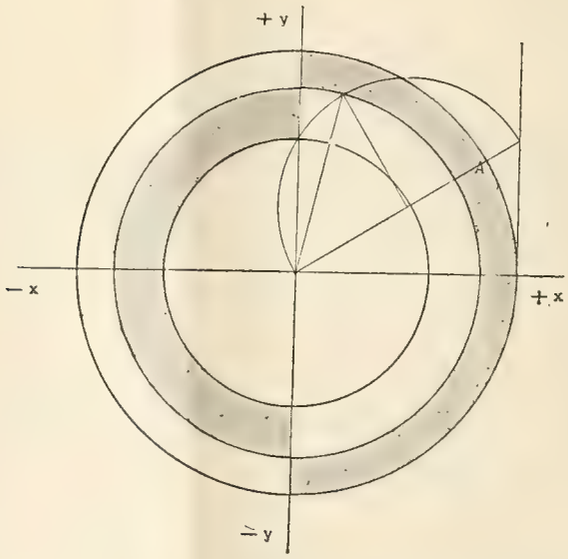


Fig. 1.

è uniforme il corpo cessa dall'essere simmetrico e prende la forma indicata nella fig. 6 di questa Nota.

Mediante un taglio che possa considerarsi come resultante di un taglio o di una zeppa radiale e di un taglio o di una zeppa a faccie parallele si giunge sempre ad uno stato di deformazione in cui la simmetria rispetto all'asse è perduta.

In pratica i fabbri, se debbono restringere un tubo, asportandone una fetta, sogliono fare dapprima un taglio radiale poi, prima di riaccostare le faccie del taglio ne limano la parte interna in modo da poterle far combaciare col minimo sforzo possibile (1) e poi saldano. In tal modo però, il taglio non essendo più radiale, il tubo non conserva la forma d'un solido di rivoluzione.

(1) Per formarsi un'idea della grandezza di queste azioni supponiamo che il nostro cilindro cavo sia un anello di acciaio simmetrico a sezione rettangolare il cui diametro medio sia di 5^{cm}. e lo spessore di 1^{cm}. Applichiamo la formula (III) della Nota precedente prendendo $E = 19549$ (Cg per mmq. Wertheim) $\eta = 0{,}3$, $\varrho = 2{,}5$, $s = 1$ e assu-

2. Riprendiamo la fig. 2 della Nota precedente e cerchiamo le formule relative alla fessura uniforme.

Supponiamo che l'asse z sia l'asse di simmetria e che il taglio si sia eseguito lungo il piano x, z dalla parte delle x positive. Facendo nelle formole del § 2 dell'Art. III della 2ª Nota [1] $l = n = p = q = r = 0$,

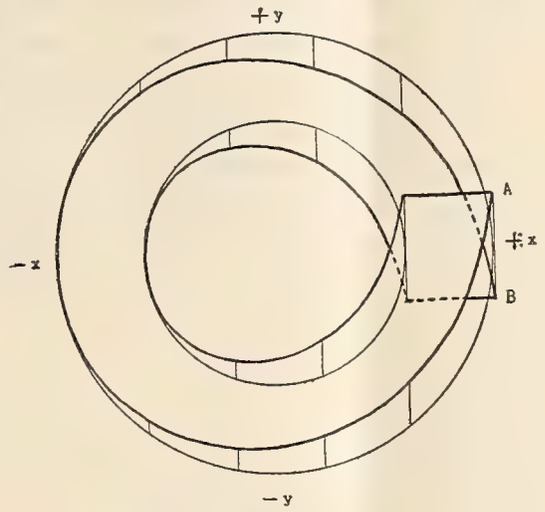


Fig. 2.

avremo

$$(1) \quad \begin{cases} u = -\dfrac{1}{2}\dfrac{m}{2\pi}\log(x^2+y^2) \\ v = \dfrac{m}{2\pi}\ \text{arco tg}\,\dfrac{y}{x} \end{cases}$$

le quali corrispondono al taglio uniforme di ampiezza m. Però il corpo sarà soggetto a tensioni superficiali che si equilibrano fra loro. (Vedi Art. I della 2ª Nota).

Denotiamo respettivamente con R_2 e con R_1 i due raggi interno ed esterno del cilindro cavo che costituisce l'anello. Con un facile calcolo avremo le sei caratteristiche della deformazione e delle tensioni da cui si ricava che le tensioni saranno nulle sulle due basi, mentre quelle unitarie agenti sulle

---

miamo $\dfrac{\theta}{2\pi} = \dfrac{1}{360}$ (supponendo che l'ampiezza angolare della fessura radiale sia di 1°) $\xi = 0{,}5$ onde calcolare la pressione nelle regioni adiacenti alla superficie esterna. Si otterrà $F = 10{,}7$ ossia la pressione o la tensione calcolate saranno di $10^{Cg},7$ per mmq. e per ogni grado di ampiezza angolare della fessura radiale fatta nell'anello. Questi sforzi si hanno quando si suppongono le basi sollecitate dalle azioni che le mantengono piane ed alle distanze primitive. Calcolando tali azioni mediante le formole (II″) della Nota precedente si trova che esse raggiungono il valore di $3^{Cg},6$ per mmq. agli orli delle basi.

[1] Seduta del 19 febbraio 1905.

superficie laterali resulteranno parallele all'asse x e respettivamente eguali a $\frac{Km}{\pi R_1}$ sulla superficie esterna e a $-\frac{Km}{\pi R_2}$ sulla superficie interna.

Conviene ora eliminare queste tensioni laterali. A tal fine si può operare nel modo seguente. Si può prescindere dalla coordinata z e sostituire al corpo che si studia una lamina elastica limitata da due cerchi di raggi R_2 e R_1. Cominciamo dall'eliminare le tensioni agenti sulla circonferenza interna C_2. Supponiamo perciò dapprima che la lamina non sia limitata dalla circonferenza esterna C_1, ma si estenda indefinitamente in tutti i sensi esternamente a C_2. La questione si presenta allora in modo perfettamente analogo ad un problema del mezzo elastico esterno ad una sfera che ho risoluto in un corso che tenni in Pisa nel 1893 e che recentemente venne ripreso dal prof. Tedone [1]. Per eliminare le tensioni costanti che sollecitano C_2 parallelamente all'asse x basta dare ai punti di C_2 una traslazione conveniente parallela ad x.

In altri termini elimineremo le tensioni in C_2 se comporremo gli spostamenti (1) cogli spostamenti

$$(2)\qquad \begin{cases} u' = \dfrac{m}{2\pi}\,\dfrac{L+3K}{L+2K}\left(\log r + \dfrac{L+K}{2(L+3K)}(r^2 - R_2^2)\,\dfrac{\partial^2 \log r}{\partial x^2}\right) \\ v' = \dfrac{m}{2\pi}\,\dfrac{L+K}{2(L+2K)}(r^2 - R_2^2)\,\dfrac{\partial^2 \log r}{\partial x\,\partial y}, \end{cases}$$

in cui $r = \sqrt{x^2+y^2}$ ed L e K denotano le solite costanti dell'elasticità (Vedi 1ª Nota, Art. 2°, § 2).

Però in tal modo, componendo le tensioni precedentemente agenti su C_1 in virtù degli spostamenti (1), con quelle generate in C_1 dagli spostamenti (2) si trovano su C_1 le tensioni di componenti

$$\begin{cases} -\dfrac{mK(L+K)}{\pi(L+2K)}\,\dfrac{R_1^2 - R_2^2}{R_1^3}\cos 2\vartheta \\ -\dfrac{mK(L+K)}{\pi(L+2K)}\,\dfrac{R_1^2 - R_2^2}{R_1^3}\operatorname{sen} 2\vartheta \end{cases}$$

ove si è posto $\vartheta = \operatorname{arco\,tg}\frac{y}{x}$, ossia con ϑ si rappresenta l'angolo che il raggio vettore forma coll'asse x.

Ora queste ultime tensioni possono eliminarsi sia mediante gli spostamenti

$$(3)\qquad \begin{cases} u'' = \dfrac{2A}{4K(L+K)}\left\{(3L+5K)\,y^2 + (L-K)\,x^2\right\}, \\ v'' = -\dfrac{2A}{4K(L+K)}(L+3K)\,xy, \end{cases}$$

[1] Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo, T. XVII, 1903, pag. 253.

sia mediante gli spostamenti

$$(3') \qquad \begin{cases} u''' = \mathrm{B}\,\dfrac{\partial^2 \log r}{\partial x^2}, \\ v''' = \mathrm{B}\,\dfrac{\partial^2 \log r}{\partial x\,\partial y}, \end{cases}$$

scegliendo convenientemente le costanti A e B, o mediante una combinazione lineare di ambedue.

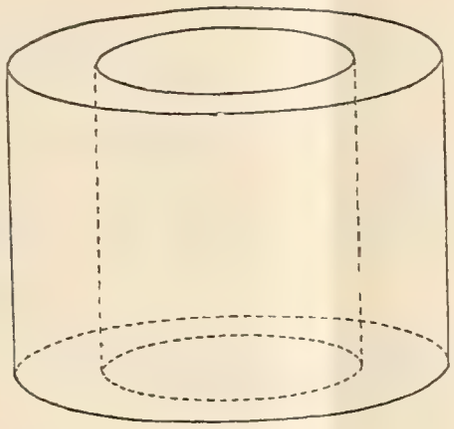


Fig. 3.

Ci si può ora giovare della arbitrarietà di questa combinazione lineare per far sì che gli spostamenti resultanti di (1), (2), (3), (3') generino tensioni nulle non solo su C_1 ma anche sul cerchio C_2. In questa maniera si giunge finalmente alle formule

$$(\mathrm{I}) \qquad \begin{cases} \mathrm{U} = \dfrac{m}{2\pi}\left\{ \dfrac{\mathrm{K}}{\mathrm{L}+2\mathrm{K}} \log r + \dfrac{\mathrm{L}+\mathrm{K}}{2(\mathrm{L}+2\mathrm{K})}\left(r^2 - \dfrac{\mathrm{R}_1^2\,\mathrm{R}_2^2}{\mathrm{R}_1^2+\mathrm{R}_2^2}\right)\dfrac{\partial^2 \log r}{\partial x^2} + \right. \\ \qquad \left. + \dfrac{1}{2(\mathrm{L}+2\mathrm{K})(\mathrm{R}_1^2+\mathrm{R}_2^2)}\left[(3\mathrm{L}+5\mathrm{K})\,y^2 + (\mathrm{L}+\mathrm{K})\,x^2\right]\right\} \\ \mathrm{V} = \dfrac{m}{2\pi}\left\{ \text{arco tg}\,\dfrac{y}{x} + \dfrac{\mathrm{L}+\mathrm{K}}{2(\mathrm{L}+2\mathrm{K})}\left(r^2 - \dfrac{\mathrm{R}_1^2\,\mathrm{R}_2^2}{\mathrm{R}_1^2+\mathrm{R}_2^2}\right)\dfrac{\partial^2 \log r}{\partial x\,\partial y} - \right. \\ \qquad \left. - \dfrac{\mathrm{L}+3\mathrm{K}}{(\mathrm{L}+2\mathrm{K})(\mathrm{R}_1^2+\mathrm{R}_2^2)}\,xy\right\}. \end{cases}$$

4. Le formule precedenti a cui si aggiunga l'altra

$$(\mathrm{I}') \qquad \mathrm{W} = 0$$

ci danno *le componenti degli spostamenti dovuti ad una distorsione generata da una fessura uniforme di ampiezza m nella ipotesi che le due*

basi siano sollecitate da forze che le conservano piane ed alla loro primitiva distanza.

È facile calcolare le corrispondenti caratteristiche delle tensioni. Esse resultano

$$(4)\quad t_{11}=\frac{mK}{\pi}\left\{\frac{L}{L+2K}\,x\left(\frac{1}{r^2}-\frac{2}{R_1^2+R_2^2}\right)+\frac{K}{L+2K}\,\frac{\partial\log r}{\partial x}+\right.$$
$$+\frac{L+K}{2(L+2K)}\left[2x\frac{\partial^2\log r}{\partial x^2}+\left(r^2-\frac{R_1^2R_2^2}{R_1^2+R_2^2}\right)\frac{\partial^3\log r}{\partial x^3}\right]+$$
$$\left.+\frac{L-K}{(L+2K)(R_1^2+R_2^2)}\,x\right\}$$

$$(5)\quad t_{22}=\frac{mK}{\pi}\left\{\frac{L}{L+2K}\,x\left(\frac{1}{r^2}-\frac{2}{R_1^2+R_2^2}\right)+\frac{x}{x^2+y^2}+\right.$$
$$+\frac{L+K}{2(L+2K)}\left[2y\frac{\partial^2\log r}{\partial x\,\partial y}+\left(r^2-\frac{R_1^2R_2^2}{R_1^2+R_2^2}\right)\frac{\partial^3\log r}{\partial x\,\partial y^2}\right]-$$
$$\left.-\frac{L+3K}{(L+2K)(R_1^2+R_2^2)}\,x\right\}$$

$$(6)\quad t_{33}=\frac{mKL}{\pi(L+2K)}\,x\left(\frac{1}{r^2}-\frac{2}{R_1^2+R_2^2}\right)$$

$$(7)\quad t_{12}=\frac{mK}{2\pi}\left\{\frac{K}{L+2K}\,\frac{\partial\log r}{\partial y}-\frac{y}{x^2+y^2}+\frac{L+K}{2(L+2K)}\left[2y\frac{\partial^2\log r}{\partial x^2}+\right.\right.$$
$$\left.\left.+2x\frac{\partial^2\log r}{\partial x\,\partial y}+2\left(r^2-\frac{R_1^2R_2^2}{R_1^2+R_2^2}\right)\frac{\partial^2\log r}{\partial x^2\,\partial y}\right]+\frac{2(L+K)}{(L+2K)(R_1^2+R_2^2)}\,y\right\}$$

$$(8)\quad t_{23}=t_{31}=0\,.$$

Da queste formole si ricava

$$t_{11}x+t_{12}y=\frac{mK}{\pi}\,\frac{L+K}{L+2K}\,\frac{(r^2-R_1^2)(r^2-R_2^2)}{R_1^2+R_2^2}\,\frac{\partial^2\log r}{\partial x^2}$$
$$t_{21}x+t_{22}y=\frac{mK}{\pi}\,\frac{L+K}{L+2K}\,\frac{(r^2-R_1^2)(r^2-R_2^2)}{R_1^2+R_2^2}\,\frac{\partial^2\log r}{\partial x\,\partial y}$$

quantità che si annullano per $r=R_1$, $r=R_2$, il che *verifica l'annullarsi delle azioni esterne sulle superficie laterali del cilindro cavo.*

Si ha poi come valore della dilatazione cubica

$$\Theta=\frac{\partial U}{\partial x}+\frac{\partial V}{\partial y}+\frac{\partial W}{\partial z}=\frac{mK}{\pi(L+2K)}\,x\left(\frac{1}{r^2}-\frac{2}{R_1^2+R_2^2}\right).$$

Possiamo quindi stabilire la divisione della parte dilatata dalla parte compressa del corpo elastico.

Tracciamo perciò la linea

$$r=\sqrt{\frac{R_1^2+R_2^2}{2}}$$

che è la circonferenza intermedia della fig. 1 compresa fra le due circonferenze estreme di raggi R_1 e R_2. Tiriamo poi la linea $x = 0$ ossia l'asse delle y. Queste due linee divideranno la corona circolare in quattro regioni che abbiamo respettivamente distinte in *chiaro* ed in *scuro*. Le regioni *chiare* rappresenteranno le proiezioni sul piano xy delle parti *dilatate* del corpo elastico e le regioni *scure* rappresenteranno le proiezioni sullo stesso piano delle parti *compresse* del corpo.

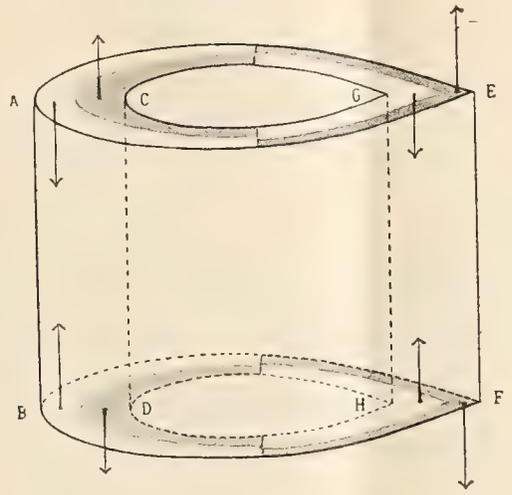


Fig. 4.

Nella figura è stata indicata la costruzione che deve farsi per ottenere la circonferenza intermedia. Essa è evidente, tanto che non ha bisogno di spiegazione.

5. Passiamo ora alla determinazione della forma assunta dal corpo elastico dopo la distorsione, sempre nella ipotesi che le due basi siano mantenute piane ed alla loro primitiva distanza.

Perciò basterà che vediamo come si deformano le basi stesse. Ora mediante le (I) possiamo calcolare i valori di U e V sulle due circonferenze σ_1 e σ_2 aventi respettivamente i raggi R_1 e R_2 le quali formano il primitivo contorno delle due basi.

Denotando i valori stessi cogli indici σ_1 e σ_2 avremo

$$\left\{\begin{aligned} U_{\sigma_1} &= \frac{m}{2\pi}\left\{\frac{K}{L+2K}\log R_1 + \frac{L+K}{L+2K}\,\frac{R_1^2}{R_1^2+R_2^2} - \frac{R_1^2}{R_1^2+R_2^2}\cos 2\vartheta\right\} \\ V_{\sigma_1} &= \frac{m}{2\pi}\left\{\vartheta - \frac{R_1^2}{R_1^2+R_2^2}\operatorname{sen} 2\vartheta\right\} \end{aligned}\right.$$

$$\left\{\begin{aligned} U_{\sigma_2} &= \frac{m}{2\pi}\left\{\frac{K}{L+2K}\log R_2 + \frac{L+K}{L+2K}\,\frac{R_2^2}{R_1^2+R_2^2} - \frac{R_2^2}{R_1^2+R_2^2}\cos 2\vartheta\right\} \\ V_{\sigma_2} &= \frac{m}{2\pi}\left\{\vartheta - \frac{R_2^2}{R_1^2+R_2^2}\operatorname{sen} 2\vartheta\right\} \end{aligned}\right.$$

Gli spostamenti U_{σ_1}, V_{σ_1} si possono decomporre in tre spostamenti elementari (a), (b), (c) aventi respettivamente per componenti

$$(a)\quad \begin{cases} U'_{\sigma_1} = \dfrac{mK}{2\pi(L+2K)}\left(\log R_1 - \dfrac{R_1^2}{R_1^2+R_2^2}\right) \\ V'_{\sigma_1} = 0 \end{cases}$$

$$(b)\quad \begin{cases} U''_{\sigma_1} = \dfrac{m}{\pi}\dfrac{R_1^2}{R_1^2+R_2^2}\operatorname{sen}^2\vartheta \\ V''_{\sigma_1} = -\dfrac{m}{\pi}\dfrac{R_1^2}{R_1^2+R_2^2}\operatorname{sen}\vartheta\cos\vartheta \end{cases}$$

$$(c)\quad \begin{cases} U'''_{\sigma_1} = 0 \\ V'''_{\sigma_1} = \dfrac{m}{2\pi}\vartheta\,. \end{cases}$$

Il primo spostamento (a) consiste in una traslazione parallela all'asse x la quale non altera la figura della circonferenza σ_1.

Abbiamo poi

$$U''_{\sigma_1}\cos\vartheta + V''_{\sigma_1}\operatorname{sen}\vartheta = 0$$

$$U''_{\sigma_1}\operatorname{sen}\vartheta - V''_{\sigma_1}\cos\vartheta = \frac{m}{\pi}\frac{R_1^2}{R_1^2+R_2^2}\operatorname{sen}\vartheta.$$

Ciò prova che il secondo spostamento (b) muove ciascun punto della circonferenza tangenzialmente alla circonferenza stessa della quantità

$$\frac{m}{\pi}\frac{R_1^2}{R_1^2+R_2^2}\operatorname{sen}\vartheta\,,$$

ossia con questo secondo spostamento i punti della circonferenza σ_1 si conservano sempre sopra di essa a meno di quantità del 2° ordine, trascurabili quindi.

Per il terzo spostamento (c) ciascun punto σ_1 si muove parallelamente all'asse y di una quantità proporzionale all'arco del cerchio σ_1 compreso fra l'origine degli archi e il punto stesso.

Vediamo dunque che, se si trascurano quantità del 2° ordine, la forma assunta dal cerchio σ_1 per la deformazione si otterrà senz'altro trascurando gli spostamenti (a) e (b) e tenendo conto del solo spostamento (c).

Una analoga decomposizione in tre spostamenti elementari (a'), (b'), (c') si può operare sopra gli spostamenti U_{σ_2}, V_{σ_2}, cioè essi si decompongono nei seguenti spostamenti elementari:

$$(a') \quad \begin{cases} U'_{\sigma_2} = \dfrac{mK}{2\pi(L+2K)}\left(\log R_2 - \dfrac{R_2^2}{R_1^2+R_2^2}\right) \\ V'_{\sigma_2} = 0 \end{cases}$$

$$(b') \quad \begin{cases} U''_{\sigma_2} = \dfrac{m}{\pi}\dfrac{R_2^2}{R_1^2+R_2^2}\operatorname{sen}^2\vartheta \\ V''_{\sigma_2} = -\dfrac{m}{\pi}\dfrac{R_2^2}{R_1^2+R_2^2}\operatorname{sen}\vartheta\cos\vartheta \end{cases}$$

$$(c') \quad \begin{cases} U'''_{\sigma_2} = 0 \\ V'''_{\sigma_2} = \dfrac{m}{2\pi}\vartheta\,. \end{cases}$$

Per avere la forma assunta da σ_2, dopo la deformazione, gli spostamenti (a') e (b') potranno trascurarsi e basterà tener conto del solo terzo spostamento (c') perfettamente analogo al precedente spostamento (c).

I due spostamenti (a) e (a') consistono in due traslazioni. La loro differenza sarà

$$\delta = \frac{mK}{2\pi(L+2K)}\left(\log\frac{R_1}{R_2} - \frac{R_1^2-R_2^2}{R_1^2+R_2^2}\right)$$

Ponendo $\dfrac{R_1-R_2}{R_1} = \gamma$ e sviluppando l'espressione precedente per le potenze ascendenti di γ otterremo

$$\delta = \frac{mK}{2\pi(L+2K)}\left(\frac{1}{3}\gamma^3 + \cdots\right),$$

ossia, introducendo il modulo di elasticità E e il coefficiente di Poisson η, (Cfr. Nota precedente, § 6) avremo

$$\delta = \frac{m}{2\pi}\frac{(1-2\eta)}{2(1-\eta)}\left(\frac{1}{3}\gamma^3 + \cdots\right),$$

quindi, se lo spessore dell'anello è piccolo rispetto al suo raggio esterno, questa differenza δ delle due traslazioni sarà trascurabile.

Nella fig. 2, prendendo come origine degli archi dei due cerchi σ_1 e σ_2 il loro incontro coll'asse x dalla parte negativa di esso, abbiamo costruito i contorni delle basi deformate. Le due circonferenze disegnate con linee sottili rappresentano i contorni primitivi delle due basi. Le due linee disegnate più grosse rappresentano i contorni delle basi deformate. I tratti rettilinei sono gli spostamenti subiti dai punti del contorno in virtù degli spostamenti (c) e (c'). Il tratto AB rappresenta l'ampiezza del taglio. La differenza δ è stata trascurata.

6. La formula (6) ci dà il t_{33} che espresso mediante il modulo di elasticità ed il coefficiente di Poisson si scriverà

$$t_{33} = -\frac{m}{2\pi}\frac{E\eta}{1-\eta^2}\,x\left(\frac{1}{r^2}-\frac{2}{R_1^2+R_2^2}\right).$$

Tenendo quindi conto di questa formula e dei precedenti resultati potremo enunciare il teorema:

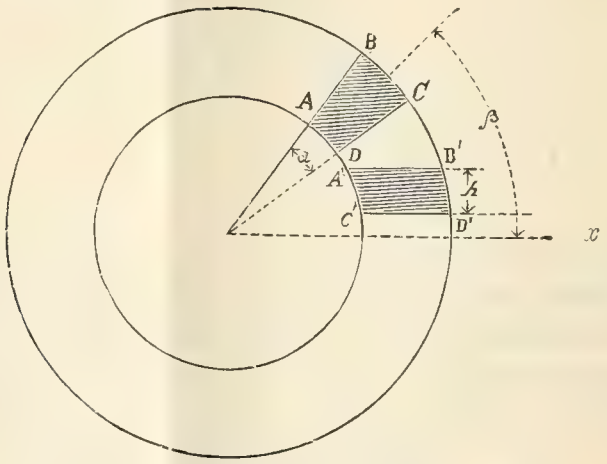


Fig. 5.

Un cilindro cavo di rivoluzione, che ha subìto una distorsione (distorsione di ordine 1) *dovuta ad una fessura uniforme, conserva le sue basi piane ed alla loro distanza primitiva, mediante delle forze normali agenti sulle basi stesse date da*

$$P = -\frac{m}{2\pi}\frac{E\eta}{1-\eta^2}\,x\left(\frac{1}{r^2}-\frac{2}{R_1^2+R_2^2}\right),$$

intendendo di prendere positivamente le azioni dirette verso l'interno del corpo e negativamente quelle dirette in senso opposto. Contemporaneamente le basi si deformano secondo le leggi stabilite precedentemente (Vedi fig. 2).

La fig. 1 si può dunque interpretare in un nuovo modo. Supponendo che la corona circolare rappresenti una delle basi nella sua forma primitiva, la *regione scura* rappresenterà quella parte della base che dopo la distorsione dovrà *comprimersi dall'esterno* e la *regione chiara* quella che dovrà *stirarsi dall'esterno* affinchè le basi stesse si conservino piane ed alla distanza primitiva.

7. La fig. 3 ci rappresenta il cilindro iniziale prima della distorsione e la fig. 4 lo stesso cilindro dopo la distorsione allorchè le basi sono conservate piane ed alla distanza primitiva. Le basi stesse sono divise in quattro regioni respettivamente chiare e scure. Le regioni *scure* sono quelle *com-*

presse dall'esterno e le regioni *chiare* quelle invece *tese* dall'esterno. Il senso di queste azioni esterne si otterrà invertendo la direzione delle freccie disegnate nella figure stessa.

È facile comporre queste azioni agenti sulle basi. Consideriamo dapprima una striscia radiale ABCD di una delle basi, di apertura angolare α, e la cui linea mediana formi coll'asse x un angolo β (vedi fig. 5).

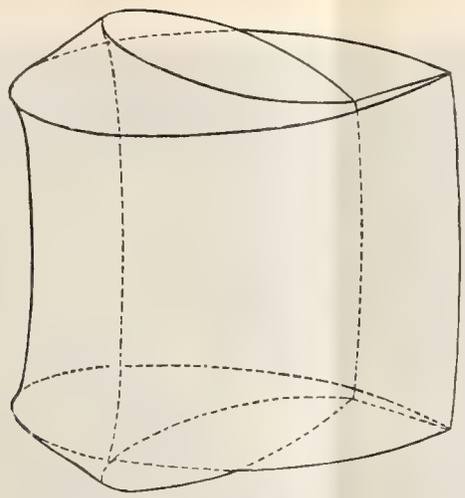


Fig. 6.

Calcoliamo la resultante delle azioni P agenti sulla striscia ABCD. Con un semplice calcolo otterremo

$$-\frac{m}{\pi}\,\frac{E\eta}{1-\eta^2}\,\frac{(R_1-R_2)^2\,a}{3(R_1^2+R_2^2)(R_1+R_2)}\cos\beta\cdot\left(\frac{\operatorname{sen}\frac{\alpha}{2}}{\frac{\alpha}{2}}\right)$$

ove a denota l'area della striscia.

Se la striscia sarà infinitamente sottile potremo sostituire l'unità al rapporto $\dfrac{\operatorname{sen}\frac{\alpha}{2}}{\frac{\alpha}{2}}$ e avremo

$$-\frac{m}{\pi}\,\frac{E\eta}{1-\eta^2}\,\frac{(R_1-R_2)^2}{3(R_1^2+R_2^2)(R_1+R_2)}\,a\cos\beta,$$

ossia posto

$$-\frac{m}{\pi}\,\frac{E\eta}{1-\eta^2}\,\frac{(R_1-R_2)^2}{3(R_1^2+R_2^2)(R_1+R_2)}=M$$

si avrà

$$M\,a\cos\beta,$$

cioè l'*azione resultante sarà proporzionale all'area della striscia infinitamente sottile e al coseno dell'angolo che essa forma coll'asse x.*

Consideriamo ora una striscia A'B'C'D' compresa fra due parallele all'asse x e fra i due cerchi limitanti le basi la cui grossezza sia h. La resultante delle azioni P agenti sopra A'B'C'D' sarà

$$-\frac{m}{2\pi}\frac{E\eta}{1-\eta^2}\left(\log\frac{R_1}{R_2}-\frac{R_1^2-R_2^2}{R_1^2+R_2^2}\right)h,$$

ossia *l'azione resultante sarà proporzionale alla grossezza della striscia.*

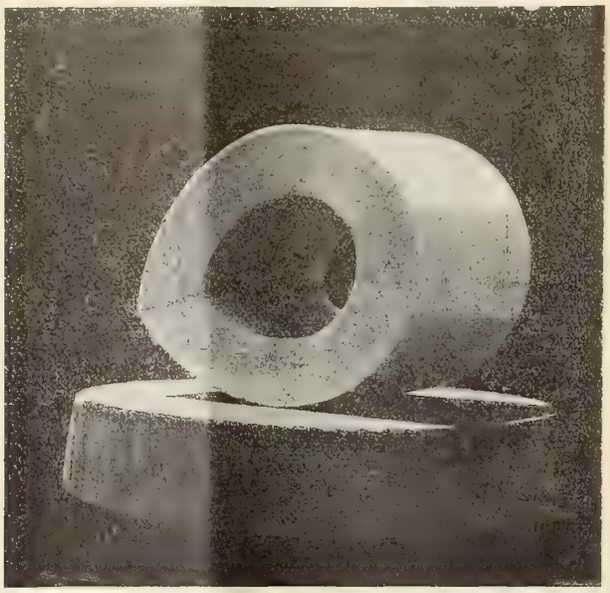


Fig. 7.

Se sviluppiamo l'espressione precedente secondo le potenze ascendenti di γ (cfr. § 5) otterremo

$$-\frac{m}{2\pi}\frac{E\eta}{1-\eta^2}\left(\frac{1}{3}\gamma^3+\cdots\right)h.$$

Supponendo l'anello sottile e trascurando le potenze di γ superiori alla prima, tanto questa espressione come quella di M resultano trascurabili e l'espressione di P può scriversi

$$P=\frac{2m}{\pi}\frac{E\eta}{1-\eta^2}\frac{\xi}{R_1^2+R_2^2}\cos\vartheta$$

avendo posto il raggio vettore

$$r=\sqrt{\frac{R_1^2+R_2^2}{2}}+\xi$$

e chiamando ϑ l'angolo che il raggio vettore forma coll'asse x.

In questa ipotesi ogni striscia radiale delle basi può riguardarsi approssimativamente come soggetta ad una coppia.

8. Cerchiamo ora la forma che assumerà il cilindro allorchè non si sottopongano più le basi alle azioni P, ma si lascino libere, cioè vediamo la forma che assume il cilindro in virtù della sola distorsione allorchè nessuna forza esterna lo sollecita.

Basterà perciò applicare i principî che abbiamo stabiliti nella Nota II, art. 1°, § 2 (cfr. anche Nota precedente, § 9) e quindi studiare la deformazione di un corpo avente nello stato naturale la forma rappresentata dalla

Fig. 8.

fig. 4 e soggetto sopra le due basi alle azioni — P. Bisognerà dunque supporre che il corpo stesso sia teso in ogni elemento delle basi stesse lungo le regioni rappresentate in scuro nella fig. 4 e sia invece compresso nelle regioni chiare, in altri termini che le basi siano soggette alle forze rappresentate dalle freccie nella fig. 4.

Possiamo procedere in modo analogo a quello seguìto nella trattazione simile della Nota precedente (cfr. § 9) e supporre cioè diviso il corpo in tante fette radiali. Le coppie agenti sulle basi fletteranno le fette giacenti a sinistra in modo da sollevare l'orlo interno in C ed abbassarlo in D (vedi fig. 4) mentre abbasseranno l'orlo esterno in A e lo solleveranno in B. Nel tempo stesso le generatrici AB si curveranno assumendo una concavità e le generatrici CD diverranno convesse. Il contrario dovrà verificarsi a destra, ma se si tien conto della resistenza che presenta lo spigolo EF la curvatura assunta dalle generatrici EF e GH sarà meno sensibile.

La forma assunta dal corpo sarà perciò quale è rappresentata nella fig. 6 in cui le deformazioni si sono esagerate per renderle facilmente visibili.

Debbo alla gentilezza dell' ing. Jona della casa Pirelli di Milano l'aver potuto istituire un confronto fra i resultati del calcolo e l'esperienza.

Egli mi procurò un grosso cilindro cavo di *caoutchouc* dell'altezza di $7^{cm},7$ circa, i cui raggi interno ed esterno erano respettivamente di $2^{cm},95$ e 5^{cm} nel quale tagliò una fetta a faccie parallele della grossezza di $2^{cm},3$, saldando poi le faccie della fenditura. Il cilindro venne fortemente legato con spago e quando si scioglieva tendeva ad aprirsi lungo la saldatura dalla parte interna, mentre i due orli esterni della saldatura erano fortemente compressi l' uno contro l'altro. Ciò rivelava giusta la distribuzione delle tensioni lungo il taglio che il calcolo aveva preveduta. Per potere conservarne la forma, giacchè il cilindro lasciato a sè tendeva ad aprirsi, ne fu gettato lo stampo in gesso di cui nelle figg. 7 e 8 riproduciamo le fotografie in due posizioni diverse le quali confrontate colla fig. 6 mostrano la perfetta analogia colla forma indicata dai calcoli.

Debbo esprimere i più vivi ringraziamenti al sig. prof. Eugenio Alessandrini per i disegni contenuti in questa Nota che egli cortesemente mi fece.

Errata corrige alla Nota: *Contributo allo studio delle distorsioni dei solidi elastici.* Seduta del 18 giugno 1905 a pag. 648 la formula (III) deve scriversi togliendo un fattore 2 al denominatore.

Matematica. — *Sulle funzioni intiere trascendenti.* Nota del prof. Carlo Alberto Dell'Agnola, presentata dal Corrispondente G. Ricci.

Molte proprietà delle funzioni intiere trascendenti, si possono riguardare, in certa qual guisa, come limiti di note proprietà dei polinomi. A questa idea è appunto informato il presente lavoro. Il metodo seguito mi sembra di qualche interesse, sia per l'indole affatto elementare, sia perchè può essere utilizzato, se non erro, in molte ricerche, non solamente nel campo delle funzioni intiere, ma in quello altresì delle funzioni analitiche più generali. Inoltre mi pare che le considerazioni e i risultati ottenuti, rechino un qualche contributo allo studio delle funzioni intiere, particolarmente per ciò che riguarda il loro comportamento nell'intorno di un punto qualunque.

Sia

$$f(x) = b_0 + b_1 x + b_2 x^2 + \ldots + b_n x^n + \ldots$$

una trascendente intiera ed J_0 l'insieme formato dalle radici delle equazioni algebriche $f_n(x) = 0$, essendo:

$$f_n(x) = b_0 + b_1 x + b_2 x^2 + \ldots b_n x^n \,, (n = 1, 2, \ldots, \infty) \,.$$

Il punto di partenza di questo lavoro è il seguente teorema fondamentale:

« Affinchè un punto a del piano complesso sia uno zero di $f(x)$, è « necessario e basta che esso appartenga al derivato dell'insieme J_0 ».

Fin dal 1889 il sig. Hurwitz ha dimostrato, col sussidio degli integrali curvilinei, una proposizione più generale, che l'A. ha utilizzato nello studio della funzione di Bessel [1] e che è, senza dubbio, suscettibile di molte altre interessanti applicazioni. Essa è venuta a mia conoscenza solo poco tempo fa; dopo che io avevo dimostrato, per via elementare, il teorema enunciato sopra. Credo tuttavia opportuno, per le ragioni accennate, di esporre qui la mia dimostrazione; tanto più che nel seguito del lavoro, ho bisogno di richiamare qua e là qualche particolare della medesima.

Fra i risultati ottenuti si troverà una nuova dimostrazione, molto semplice, della continuità delle radici di una equazione della forma:

$$f(x) = y\,,$$

$f(x)$ essendo una trascendente intiera qualunque; e l'estensione alle funzioni trascendenti di una proposizione, che ho dimostrato nella Nota: *Sulla distribuzione delle radici della derivata di una funzione razionale intiera* [2].

§ 1. Alla dimostrazione del teorema fondamentale è opportuno premettere due lemmi.

Sia

$$f_1(x)\,,\, f_2(x)\,,\, \ldots\,,\, f_n(x)\,,\, \ldots \tag{1}$$

una successione di funzioni continue della variabile complessa x, uniformemente convergenti in un campo connesso Γ (contorno incluso).

Posto

$$\lim_{n=\infty} f_n(x) = f(x)\,,$$

la funzione $f(x)$, per un noto teorema, è continua nel campo Γ e quindi il suo modulo assume in questo campo un valore massimo L ed un valore minimo l.

In queste ipotesi ci proponiamo di dimostrare il seguente:

Lemma I. « Indicando con ϱ un numero reale maggiore di L, esiste « un numero intiero e positivo m tale che, per $n > m$, risulti:

$$|f_n(x)| < \varrho$$

« in ogni punto x di Γ (contorno incluso) ».

Posto per brevità $f(x) = y$, $f_n(x) = y_n$, in ogni punto x di Γ abbiamo:

$$|y| \leq L < \varrho\,,$$

[1] A. Hurwitz, *Ueber die Nullstellen der Bessel'schen Function.* Mathematische Annalen, B. 33, pag. 247 e segg.

[2] Rend. Accademia dei Lincei, 1904, vol. XIII, 2° sem., fasc. 8°.

la quale ci dice che l'indice della variabile y non esce dal cerchio di raggio L col centro nell'origine, finchè la variabile x rimane nel campo Γ. Sia σ un numero reale e positivo tale che

$$L + \sigma < \varrho ;$$

per la supposta convergenza uniforme della successione (1), esisterà un numero intiero e positivo m tale che, per $n > m$, e qualunque sia il punto x di Γ, risulti:

$$| y_n - y | < \sigma .$$

Segue da tutto ciò che l'indice di y_n non esce mai dal cerchio col centro nell'origine e di raggio $L + \sigma$, e quindi che

$$| f_n (x) | < \varrho$$

per $n > m$ ed x appartenente a Γ.

In modo analogo si dimostra il

Lemma II. « Supposto $l > 0$ e designando con ϱ un numero reale e « positivo minore di l, esiste un numero intiero e positivo m tale che, per « $n > m$, risulti in tutto il campo Γ

$$« \ | f_n (x) | > \varrho \ ».$$

In ciò che segue per *intorno* di un punto a del piano complesso, intenderemo sempre un cerchio col centro in a, che designeremo brevemente con (r), essendo r il raggio. Indicheremo talora con (r) anche la circonferenza di raggio r e con (r', r) una corona circolare concentrica di raggi r' ed r, $(r' < r)$. Inoltre designeremo sempre, come si è fatto sopra, con

$$f(x) = b_0 + b_1 x + b_2 x^2 + \ldots + b_n x^n + \ldots$$

una trascendente intiera e con J_0 l'insieme degli zeri dei polinomi:

$$f_n (x) = b_0 + b_1 x + b_2 x^2 + \ldots + b_n x^n, (n = 1, 2, \ldots, \infty) .$$

Teorema fondamentale. « Affinchè il punto a sia uno zero della fun« zione intera $f(x)$, è necessario e basta che esso sia punto limite dell'in« sieme J_0. Verificata questa condizione, in un intorno del punto a per « quanto piccolo, vi è almeno uno zero di $f_n(x)$, da un certo valore dell'in« dice n in avanti ».

Supponiamo dapprima $| f(a) | > 0$. Gli zeri di $f(x)$ formano un insieme isolato [1], per cui in un intorno (r) abbastanza piccolo di a, non vi sono zeri di $f(x)$. Designando con l il minimo modulo di $f(x)$ nell'intorno (r), dovrà essere $l > 0$. Poichè la successione di polinomi

$$f_1 (x), f_2 (x), \ldots, f_n (x), \ldots$$

è uniformemente convergente in un campo finito qualunque [2], scelto un nu-

[1] V. ad es. G. Vivanti, *Teoria delle funzioni analitiche*. Hoepli, 1901, pag. 117.
[2] Id. id., pag. 68.

mero reale e positivo $\varrho < l$, in virtù del lemma II esiste un nnmero intiero m tale che, per $n > m$,

$$|f_n(x)| > \varrho$$

in ogni punto x di (r). L'intorno (r) non può quindi contenere zeri di $f_n(x)$, $(n > m)$. Segue immediatamente da ciò, che ogni punto limite dell'insieme J_0 è uno zero di $f(x)$.

Supponiamo in secondo luogo $f(a) = 0$. In un intorno abbastanza piccolo di a non vi sono zeri di $f(x)$ all'infuori del punto a. Segue da ciò che il minimo modulo di $f(x)$ nella corona (r_1, r), $(r_1 < r)$, è un numero $l > 0$. Sia ϱ un numero reale e positivo minore di l; pel lemma II esiste un numero intiero e positivo m' tale che, per $n > m'$, risulti

$$|f_n(x)| > \varrho \tag{1}$$

in ogni punto x di (r_1, r).

Per la continuità di $f(x)$, esiste un intorno (r') del punto a, $(r' < r_1)$, in tutti i punti x del quale $|f(x)| < \varrho$; da ciò e dal lemma I risulta che esiste un numero intiero m'', tale che, per $n > m''$,

$$|f_n(x)| < \varrho \tag{2}$$

qualunque sia il punto x di (r'). Sia m_1 il più grande dei numeri m' ed m''; per $n > m_1$ saranno verificate ad un tempo le (1) e (2). Indichiamo brevemente con $C_\varrho^{(n)}$ la curva di Cassini definita dall'equazione

$$f_n(x) = y \ , \ \{|y| = \varrho\} \ (^1).$$

La (1) ci dice che la corona (r_1, r) è *esterna* alla $C_\varrho^{(n)}$ e la (2), che l'intorno (r') è *interno* a questa curva. Esiste in conseguenza una curva chiusa $\gamma_\varrho^{(n)}$, appartenente alla $C_\varrho^{(n)}$, contenuta nell'intorno (r) considerato e che circonda il punto a. Siccome la $\gamma_\varrho^{(n)}$ $(n > m_1)$, contiene almeno uno zero di $f_n(x)$, rimane dimostrata anche la seconda parte del teorema enunciato.

Osservazione I. La dimostrazione precedente vale, come è chiaro, per una successione qualunque di polinomi, uniformemente convergente in un campo connesso Γ (contorno incluso) e quindi in, particolare, per una serie di potenze considerata nel suo cerchio di convergenza.

Osservazione II. In virtù delle considerazioni precedenti possiamo asserire che la curva $\gamma_\varrho^{(n)}$ $(n > m_1)$, è contenuta nella corona (r', r_1). Ora è facile riconoscere, che esiste un numero intiero e poritivo m_2, tale che, per $n > m_2$, non vi può essere nella corona (r', r_1) un'altra curva chiusa appartenente alla $C_\varrho^{(n)}$; altrimenti in (r', r_1) vi sarebbero infiniti punti dell'insieme J_0 e quindi, pel teorema precedente, uno zero di $f(x)$, contro l'ipotesi fatta relativamente all'intorno (r). Da tutto ciò si raccoglie:

(1) V. la mia Nota *Sulle serie di polinomi che rappresentano un ramo di funzione analitica monogena.* Annali di Matematica, t. VI, ser. III, pag. 234 e segg.

« Se nell'intorno (r) non vi sono zeri di $f(x)$ all'infuori del punto a, « designando con ϱ ed r' due numeri reali e positivi abbastanza piccoli e « con m un numero intiero e positivo sufficientemente grande, per $n > m$ vi « è *una ed una sola* curva chiusa $\gamma_\rho^{(n)}$ appartenente alla $C_\rho^{(n)}$ e contenuta « in (r). Essa soddisfa inoltre alle seguenti condizioni:

« 1. È contenuta nella corona (r', r) e circonda il punto a;

« 2. Contiene *tutti* gli zeri di $f_n(x)$ appartenenti ad (r) ».

Notiamo ancora che, per la dimostrazione precedente, lungo la circonferenza (r) si ha $|f(x)| > \varrho$.

Osservazione III. Dal teorema fondamentale scende pure come ovvia conseguenza che:

« Se in un campo connesso Γ (contorno incluso) la funzione intiera $f(x)$ « non si annulla, nel campo stesso non vi sono zeri di $f_n(x)$ da un certo valore « dell'indice n in avanti ».

§ 2. Vediamo ora come si comporta l'insieme J_0 nell'intorno di un punto a, il quale sia radice multipla di ordine p dell'equazione $f(x) = 0$. Dimostreremo, a proposito, un teorema, il quale caratterizza le radici multiple e serve di complemento alla proposizione fondamentale.

Sia a una radice dell'equazione $f(x) = 0$ ed (ε) un intorno di a in cui le funzioni $f(x)$ ed $f'(x)$ non si annullano, se si eccettua il punto a per la $f(x)$ ed eventualmente anche per la $f'(x)$. In ciò che segue supporremo che gli intorni di a che dovremo man mano considerare, sieno contenuti in (ε), anche se non lo si dichiara esplicitamente.

Dimostreremo dapprima il seguente:

Lemma. « Sia (δ) un intorno di a tale che per ogni numero reale e « positivo $r \leq \delta$, l'intorno (r) contenga $h+1$ zeri di $f_n(x)$ da un certo « valore dell'indice n in poi: h essendo un numero fisso, anche nullo. In « queste ipotesi, assegnato (r), esiste corrispondentemente un numero intiero « e positivo m, tale che, per $n > m$, nell'intorno (r) vi sono h zeri di $f'_n(x)$. « E reciprocamente ».

In virtù dell'Osservazione II, (§ 1), se ϱ ed r', $(r' < r)$, sono numeri reali e positivi abbastanza piccoli ed m_1 un numero intiero abbastanza grande, per $n > m_1$, esiste una ed una sola curva chiusa $\gamma_\rho^{(n)}$ appartenente alla cassiniana $C_\rho^{(n)}$, che circonda il punto a e che è contenuta nella corona (r', r). Oltre a ciò la curva $\gamma_\rho^{(n)}$ contiene tutti gli zeri di $f_n(x)$ appartenenti all'intorno (r). Se si suppone m_1 sufficientemente grande, per l'ipotesi fatta, la curva $\gamma_\rho^{(n)}$ contiene $h+1$ zeri di $f_n(x)$ e quindi ne contiene h della $f'_n(x)$ [1]. D'altra parte la funzione $f'(x)$ non si annulla nella corona (r', r); segue da ciò e dall'osservazione III, § 1, che esiste un numero intiero m_2, tale che, per $n > m_2$, la corona stessa non contiene zeri di $f'_n(x)$. Designando con m il

[1] C. A. Dell'Agnola, *Sulla distribuzione delle radici*, ecc., loco citato.

più grande dei numeri m_1 ed m_2, per $n > m$ sono verificate tutte le precedenti condizioni, per cui l'intorno (r) contiene effettivamente h zeri, ed h soltanto, della funzione $f'_n(x)$.

Reciprocamente: supponiamo che nell'intorno (r) di a, (a essendo come prima uno zero di $f(x)$), vi sieno, da un certo valore dell'indice n, h zeri di $f'_n(x)$, con h designando sempre un numero intiero fisso, anche nullo; e dimostriamo che ve ne sono $h+1$ di $f_n(x)$, per $n > m$, m essendo un numero intiero abbastanza grande. Basta per ciò osservare, come, ripetendo le considerazioni precedenti, esiste un numero intiero m, tale che, per $n > m$, gli h zeri di $f'_n(x)$ sono interni alla curva $\gamma_\rho^{(n)}$ e che questa curva contiene tutti gli zeri di $f_n(x)$ appartenenti all'intorno (r). (Osservazione II, § 1). Possiamo quindi concludere che per $n > m$ l'intorno (r) contiene $h+1$ zeri di $f_n(x)$ (1).

Teorema. « Affinchè il punto a sia radice multipla di ordine p dell'equa-
« zione $f(x) = 0$, è necessario e basta che esista un numero reale e posi-
« tivo δ, tale che, per $r \leq \delta$, nell'intorno (r) vi sieno p zeri (e soltanto p)
« di $f_n(x)$, da un certo valore dell'indice n in avanti » (2).

Sia a radice multipla di ordine p dell'equazione $f(x) = 0$, di guisa che

$$f(a) = f'(a) = f''(a) = \ldots = f^{(p-1)}(a) = 0\,;\, |f^{(p)}(a)| > 0.$$

In un intorno (δ) abbastanza piccolo di a, (a escluso), le funzioni $f(x)$, $f'(x), \ldots f^{(p-1)}(x)$ non si annullano: inoltre $|f^{(p)}(x)| > 0$. Sia r un numero reale e positivo non maggiore di δ; nell'intorno (r) la funzione $f^{(p)}(x)$ non si annulla, per cui nell'intorno stesso non vi sono zeri di $f_n^{(p)}(x)$, da un certo valore m_p dell'indice n in poi. In virtù del lemma precedente, esiste un numero intiero m_{p-1}, tale che, per $n > m_{p-1}$, nell'intorno (r) vi è uno ed un solo zero di $f_n^{(p-1)}(x)$. Il lemma ci dice pure che in (r) vi sono: due zeri di $f_n^{(p-2)}(x)$, $(n > m_{p-2})$; tre zeri di $f_n^{(p-3)}(x)$, $n < m_{p-3})$; e così via; ed infine p zeri di $f_n(x)$, $(n > m)$; gli intieri $m_{p-2}, m_{p-3}, \ldots, m$, essendo sufficientemente grandi.

Reciprocamente: sia (δ) un intorno di a, tale che, per ogni $r \leq \delta$, nell'intorno (r) vi sieno p zeri di $f_n(x)$, da un certo valore dell'indice n in poi. Il teorema fondamentale ci dice subito che a è radice dell'equazione $f(x) = 0$. D'altra parte, coll'aiuto del lemma dimostrato, si riconosce immediatamente che a è radice multipla di ordine p dell'equazione $f(x) = 0$.

Ciò si dimostra anche per assurdo. Se il punto a fosse radice multipla di ordine q, essendo $q \gtrless p$, per la prima parte del teorema, in un intorno abbastanza piccolo di a vi sarebbero q zeri di $f_n(x)$, da un certo valore dell'indice n in poi, il che contraddice l'ipotesi fatta.

(1) C. A. Dell'Agnola, *Sulla distribuzione delle radici*, ecc., loco citato.
(2) Cfr. A. Hurwitz. loco citato.

Corollario. « Se sul contorno di un campo connesso Γ non vi sono « zeri della funzione intiera $f(x)$, questa, e la $f_n(x)$, da un certo valore del- « l'indice n in poi, si annullano lo stesso numero di volte nel campo Γ » (1).

Se nel campo Γ non vi sono zeri di $f(x)$, esso non può contenere zeri di $f_n(x)$, da un certo valore dell'indice n in poi (Oss. III, § 1).

Nel caso opposto, sieno $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_p$, le radici distinte di $f(x)$ contenute in Γ ed $s_1, s_2, \ldots, s_p$ gli ordini rispettivi di moltiplicità. Posto $s_1 + s_2 + \ldots + s_p = q$, ci proponiamo di dimostrare, che nel campo Γ vi sono q radici di $f_n(x)$ da un certo valore dell'indice n in poi. Infatti, asportiamo dal campo Γ i punti $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_p$, mediante dei piccoli intorni (r_1), $(r_2), \ldots, (r_p)$, che supponiamo interni a Γ. Nel campo rimanente, che designeremo con Γ_1, non vi sono zeri di $f(x)$: esiste quindi un numero intiero m', tale che, per $n > m'$, nel campo stesso non vi sono zeri di $f_n(x)$ (Osservazione III § 1). D'altra parte, se gli intorni $(r_1), (r_2), \ldots, (r_p)$ sono scelti sufficientemente piccoli, pel teorema precedente, essi contengono rispettivamente $s_1, s_2, \ldots, s_p$ zeri di $f_n(x)$, da un certo valore m'' dell'indice n in poi. Designando con m il più grande dei numeri m' ed m'', per $n > m$ vi sono evidentemente $s_1 + s_2 + \ldots + s_p = q$ zeri di $f_n(x)$ contenuti in Γ.

§ 3. Coll'aiuto delle proposizioni precedenti possiamo dimostrare facilmente la continuità delle radici dell'equazione

$$f(x) = y, \tag{1}$$

$f(x)$ essendo una trascendente intiera qualunque.

In altri termini:

« Se per $y = b$ l'equazione (1) ammette p radici eguali ad a, per y « prossimo a b, l'equazione stessa ammette p radici prossime ad a » (2).

Supponiamo per semplicità $b = 0$ (3). Sia (r) un intorno di a nel quale, all'infuori di a, le funzioni $f(x), f'(x), \ldots, f^{(p-1)}(x)$ non si annullino e di più nell'intorno stesso si abbia $|f^{(p)}(x)| > 0$. In virtù del teorema del paragrafo precedente esiste un numero intiero m, tale che, per $n > m$, nell'intorno (r) vi sono p radici dell'equazione $f_n(x) = 0$. Inoltre, scelti due numeri reali e positivi convenienti r' e ϱ, $(r' < r)$, esiste corrispondentemente una curva chiusa $\gamma_\varrho^{(n)}$, $(n > m)$, appartenente alla cassiniana $C_\varrho^{(n)}$, contenuta nella corona (r', r), che circonda il punto a (Oss. II, § 1). Questa curva

(1) Cfr. Hurwitz, loco citato. Cfr. anche É. Borel, *Leçons sur les fonctions entières*. Paris, Gauthier-Villars, 1900, pag. 43 e segg.

(2) Per altre dimostrazioni della continuità di funzioni di tipo più generale si può consultare ad es.: L. Bianchi, *Lezioni sulla teoria delle funzioni di variabile complessa*, ecc., (litografia). Parte I^a. Pisa, Spoerri editore, pag. 238 e 288. — S. Pincherle, *Lezioni sulla teoria delle funzioni*. Bologna 1893 (lit.). E. Maillet, *Sur les lignes de décroissance maxima des modules*. Journal de l'École polytechnique, IIe série, VIII Cahier, pag. 84

(3) Se fosse $|b| > 0$, basterebbe considerare in luogo di $f(x)$ la funzione $f(x) - b$.

contiene, come sappiamo, tutti gli zeri, in numero di p, della $f_n(x)$ appartenenti all'intorno (r). Segue da ciò che l'equazione

$$f_n(x) = y' \ , \ \{|y'| = \varrho; \ n > m\}$$

ammette p radici (e p soltanto):

$$x_n^{(1)}, x_n^{(2)}, \dots, x_n^{(p)}$$

appartenenti all'intorno (r), i cui indici sono situati sulla curva $\gamma_\rho^{(n)}$. Se poi si ricorda che sulla circonferenza (r) la funzione $f(x)$ non può assumere il valore y', pel corollario del § precedente, possiamo concludere che la funzione stessa assume nell'intorno (r) p volte il valore y' (1). Designando con $x_1, x_2, \dots, x_p$ le p radici dell'equazione

$$f(x) = y'$$

appartenenti all'intorno (r) e ricordando che, per l'ipotesi fatta, $|f'(x_i)| > 0$, $(i = 1, 2, \dots, p)$, si può anche asserire che ciascuna di esse è semplice. Notiamo infine che l'intorno (r) può scegliersi piccolo a volontà e che, assegnato (r), le considerazioni precedenti si possono ripetere per ogni y il cui modulo è minore di ϱ. Il teorema della continuità rimane così dimostrato pienamente.

Dalla precedente dimostrazione risulta:

« Se a è radice multipla di ordine p dell'equazione

$$f(x) = 0,$$

« in un intorno di a abbastanza piccolo, la funzione $f(x)$ assume con legge « di continuità tutti i valori di un intorno dell'origine pure sufficientemente « piccolo, e ciascuno di essi lo assume p volte » (2).

Notiamo ancora che se m è un numero intiero abbastanza grande, per $n > m$, le p radici dell'equazione

$$f_n(x) = y \qquad \{ y| \leq \varrho \},$$

appartenenti ad (r) formano un unico sistema circolare (3). Segue immediatamente da ciò e dal teorema fondamentale che:

« Le p radici dell'equazione:

$$« \qquad f(x) = y \qquad \{|y| \leq \varrho\}$$

« dell'intorno (r), si permutano circolarmente ».

Osservazione. Le proprietà precedenti valgono, come è chiaro, pei punti del piano in cui $f(x)$ assume un valore qualunque b.

(1) Basta applicare il corollario alla funzione $f(x) - y'$, tenendo presente che sulla circonferenza (r) è $|f(x) - y'| > 0$ (Oss. II, § 1).

(2) Cfr. E. Maillet, loc. cit., pag. 80.

(3) Briot et Bouquet, *Théorie des fonctions elliptiques*. IIe édition, Paris, Gauthier-Villars, 1875, pag. 40 e segg.

§ 4. Data una trascendente intiera $f(x)$, continueremo a chiamare *curva di Cassini* corrispondente al numero reale e positivo ϱ, il luogo dei punti del piano complesso in cui $|f(x)| = \varrho$ e la indicheremo brevemente con C_ϱ.

Consideriamo l'insieme delle curve di Cassini $C_\varrho^{(n)}$ definite dalle equazioni algebriche

$$f_n(x) = y, \qquad \{|y| = \varrho\}, \qquad (n = 1, 2, \ldots \infty).$$

Un raggio uscente dall'origine incontra queste curve in un insieme numerabile di punti. Pel teorema fondamentale (§ 1) e per una osservazione fatta alla fine del § precedente, i punti limiti di tale insieme appartengono alla curva C_ϱ. Se si fa ruotare con continuità e in un dato senso il raggio considerato fino a che venga a riprendere la posizione iniziale, i punti limiti suddetti generano la curva C_ϱ. Questa curva si può dunque ritenere, in certa qual guisa, come *limite* delle curve algebriche $C_\varrho^{(n)}$. Essa divide il piano in due regioni: l'una, che chiameremo *interna*, in cui $|f(x)| < \varrho$; l'altra *esterna*, nella quale $|f(x)| > \varrho$.

Sia γ_ϱ una curva *chiusa* appartenente alla C_ϱ e si supponga che essa non abbia punti comuni con altre curve della C_ϱ, o, ciò che torna lo stesso (§ 3), che su questa curva non vi sieno radici della $f'(x)$. In questa ipotesi ci proponiamo di dimostrare il teorema seguente:

« Il numero degli zeri di $f'(x)$ contenuti nella curva γ_ϱ, è uguale a « quello degli zeri di $f(x)$, contenuti nella medesima curva, diminuito di « una unità » [1].

Sia x' un punto di γ_ϱ e col centro in x' descrivasi un piccolo cerchio di raggio r, che indicheremo con (x', r). Supponiamo che x' percorra la curva γ_ϱ; il cerchio (x', r) descriverà un'area Γ, la quale, se r è scelto abbastanza piccolo, sarà limitata da due curve chiuse simili alla γ_ϱ; l'una interna e l'altra esterna a questa curva e che designeremo brevemente con γ_i e con γ_e. Poichè sulla γ_ϱ le funzioni $f(x)$ ed $f'(x)$ non si annullano, esiste, in virtù di una nota proprietà delle funzioni analitiche, un numero reale e positivo δ, tale che, per $r < \delta$, l'area Γ (contorno incluso) non contiene zeri di $f(x)$ e di $f'(x)$; cosicchè gli zeri di queste funzioni contenuti in γ_ϱ, sono tutti interni alla curva γ_i. Cio si verifica altresì per le funzioni $f_n(x)$ ed $f'_n(x)$ da un certo valore m_1 dell'indice n in poi (Oss. III^a, § 1). In ogni punto x di γ_i si ha $|f(x)| < \varrho$; per cui (lemma I, § 1) esiste un numero intiero m', tale che, per $n > m'$, risulti:

$$|f_n(x)| < \varrho. \tag{1}$$

Se poi il numero r è scelto piccolo abbastanza, nei punti di γ_e si avrà $|f(x)| > \varrho$; da ciò e dal lemma II (§ 1), si avrà pure:

$$|f_n(x)| > \varrho \tag{2}$$

[1] Cfr. C. A. Dell'Agnola, *Sulla distribuzione delle radici*, ecc., loc. cit.

da un certo valore m'' dell'indice n in avanti. Sia m_2 il più grande dei numeri m' ed m''; per $n > m_2$ le (1) e (2) saranno verificate rispettivamente nei punti di γ_i e di γ_e. Ripetendo il ragionamento fatto alla fine del § 1 (Oss. II), si riconosce che esiste una ed una sola curva chiusa $\gamma_\rho^{(n)}$, $(n > m_2)$, appartenente alla $C_\rho^{(n)}$, contenuta in Γ e che contiene, alla sua volta, la curva γ_i. Ciò premesso, si supponga che nella curva γ_ρ vi sieno q zeri di $f(x)$. Pel corollario del § 2, essa contiene q zeri di $f_n(x)$, da un certo valore m_3 dell'indice n in poi. Indicando con m il più grande dei numeri m_1, m_2, m_3, per $n > m$ sono verificate tutte le condizioni precedenti; e quindi la curva $\gamma_\rho^{(n)}$ contiene tutti gli zeri di $f_n(x)$, in numero di q, che sono interni alla γ_ρ e questi soltanto. Essa contiene in conseguenza $q - 1$ zeri della $f'_n(x)$ (1), i quali, per le considerazioni precedenti, sono alla loro volta contenuti in γ_ρ. Tenendo presente che per l'ipotesi fatta lungo questa curva la $f'(x)$ non si annulla, si può concludere (§ 2) che essa contiene $q - 1$ zeri, e soltanto $q - 1$, di $f'(x)$, ciò che dimostra l'asserto.

Zoologia. — *Della degenerazione senile nei Protozoi* (2). Nota di Paolo Enriques, presentata dal Socio C. Emery.

Faccio seguito, colla presente Nota, ad una comunicazione che feci due anni fa al Congresso zoologico di Rimini (3). Mostrai allora come Infusorî allevati in piccole culture siano sensibili più che ad altre condizioni, alle influenze batteriche; e come queste determinino in loro fenomeni degenerativi; gli AA. che, come il Maupas (4), hanno constatato simili fenomeni nelle culture di Infusorî ai quali sia impedita la coniugazione, hanno essi evitato le intossicazioni batteriche, in tal maniera da poter affermare che le degenerazioni osservate siano da attribuirsi non a queste, ma a proprietà insite negli organismi stessi della esperienza? Ciò non essendo stato fatto, si possono attribuire ai batterî le influenze nocive, e sospettare inesistente la degenerazione detta senile.

A questo punto arrivai colle ricerche, i cui resultati vennero esposti nella comunicazione succitata. Avendo continuato a farne numerose e prolungate molto, ne riferisco qui brevemente i resultati principali, che completano quelli precedenti; ho voluto avere di fronte alla impossibilità di mantenere senza degenerazioni in vita Infusorî sotto l'influenza di troppi batterî, la prova po-

(1) C. A. Dell'Agnola, loc. cit.

(2) Le ricerche di cui si tratta in questa Nota e nella seguente di ugual titolo, sono state compiute nell'Istituto zoologico dell'Università di Bologna.

(3) Monitore zool. Ital., v. 14, pagg. 349-351, 1903.

(4) *Recherches expérimentales sur la multiplication des Infusoires ciliés.* Arch. zool. expér. (2) T. 6, pagg, 165-277, 1888.

sitiva della mia affermazione; ossia, dimostrare la possibilità di evitare la degenerazione, evitando l'eccessivo sviluppo di batterî.

Metodi di ricerca. I metodi, semplicissimi, facilissimi ad essere seguiti per una settimana, offrono grandi difficoltà per la durata delle esperienze che deve essere molto lunga. Bisogna avere la pazienza di non derogare mai da certe regole, neppure per un giorno; ciò che, di fronte alla monotonia delle operazioni manuali da fare tutti i giorni, costituisce una lotta incessante colla irrequietezza sempre crescente del proprio spirito. Non bisogna trascurare questo elemento psicologico nelle ricerche di cui si tratta, perchè ho acquistato la convinzione che nella degenerazione senile degli Infusorî, di *vecchio* non c'è altro che la pazienza dello sperimentatore.

Come altri hanno fatto, ho seguìto le generazioni di Infusorî, partendo da un solo individuo di ciascuna specie. Questo, isolato in una piccola cultura, si trova, il giorno seguente, sostituito da due o più discendenti; di questi se ne isola uno, o diversi in culture separate; e così ogni giorno o più volte al giorno nella stagione calda, tenendo nota del numero di generazioni che si seguono per divisione. Innanzi tutto dò le regole a cui mi sono attenuto scrupolosamente nel fare queste culture.

Le specie che ho coltivato, Glaucoma scintillans, Stylonichia pustulata, Vorticella nebulifera, si prestano bene ad essere alimentate con infusi di fieno, contenenti batterî e flagellati. Faccio sempre gli infusi rapidamente, mettendo a bollire per pochi minuti una piccola quantità di fieno in acqua potabile; dopo la bollitura, il liquido ancor caldo lo verso in una vaschetta di vetro a coperchio, prima sterilizzata, perchè non contenga Infusorî. Ho due o tre di queste vaschette sempre in funzione; quando un infuso lo giudico vecchio e cattivo, vuoto la vaschetta, che non ha bisogno di essere sterilizzata, perchè non contiene Infusorî; e vi verso un infuso nuovo. Così batterî e flagellati si sviluppano rapidamente in questo nuovo infuso, non essendo stati tutti distrutti, quelli che erano aderenti alle pareti della vaschetta. Non mi è mai accaduto di trovare in questi infusi degli Infusorî, se non ce li avevo messi consapevolmente. Il fieno adoperato, non troppo giallo, dà infusi di un colore intermedio tra il verdolino e l'arancione; col tempo il colore si intensifica, passando al rossiccio. Mutato il colore, va mutato l'infuso.

I Protozoi sperimentati vivono in gocce scoperte, appoggiate su vetrini. Per comodità ho preparato dei piccoli vetrini coprioggetti, o dei pezzetti di lastra di vetro un po' più grossa, ma tagliata in piccole dimensioni (quadrati o rettangoli aventi da 1 a tre cm. di lato), ai quali ho saldato tutto attorno un pezzo di fine bacchetta di vetro, piegata ad avere la forma del contorno del vetrino, e saldata a fuoco in un vertice. La bacchetta è unita al vetro mediante ceralacca; in questi piccoli recipienti una goccia di liquido rimane abbastanza difesa dai possibili incidenti, e si può anche osservare a forte ingrandimento, capovolgendo il ve-

trino, quando esso è sottile. È importante però che la ceralacca non sia lasciata a fare da limite esterno alla goccia; altrimenti l'acqua facilmente sale su di essa, magari abbandonando la parte di mezzo del vetrino. Per evitare questo, basta porre dei piccolissimi pezzetti di paraffina sopra alla ceralacca della saldatura e farli fondere con un ferretto scaldato; la goccia deve rimanere, si capisce, sul vetro pulito, ma se anche viene in contatto colla paraffina, non vi sale sopra.

Partendo p. es. da un Glaucoma, che vive in una di queste gocce, quando esso si è diviso, distribuisco i due discendenti su due vetrini consimili, per mezzo di una pipetta, come si usa fare, seguendo il Maupas. Cerco di trasportare pochissimo liquido della goccia originaria; aggiungo parecchia acqua potabile (è un pregiudizio che sia necessario usare acqua piovana) ed una piccola quantità dell'infuso alimentare, ricco di batterî e flagellati. In questo modo si evita l'azione dei prodotti di eliminazione degli Infusorî in esperienza, giacchè quella piccola quantità che si trasporta coll'individuo che viene isolato, si diluisce in una quantità di liquido molto maggiore; si evita l'azione delle tossine batteriche in eccessiva quantità, perchè dell'infuso alimentare si prende una quantità molto piccola, che viene diluita in molt'acqua; si dà invece da mangiare abbondantemente agli Infusorî, giacchè la gocciolina di infuso è ricca di batterî e flagellati; nè vi è il tempo che questi infettino l'ambiente in maniera perniciosa, giacchè ogni giorno ed anche più spesso tutto viene rinnovato. In fondo, questa maniera di formare le gocce riesce vantaggiosa per un fatto che l'esperienza ha dimostrato vero: porre un Infusorio in una goccia di un infuso grande 1 mm. c. e contenente 10,000 batterî, non è lo stesso che porlo in una goccia di 0,1 mm. c. contenente ugualmente 10,000 batterî, e diluito al momento con acqua pura fino ad 1 mm. c. Nel primo caso i pericoli di morte per l'Infusorio sono enormemente maggiori. È inutile che io stia a discutere ampiamente quali possono essere le ragioni di questa differenza, delle quali molte se ne intravedono facilmente; qui si tratta soltanto di trovare un metodo che *in pratica* assicuri maggiori probabilità di vita agli Infusorî; e quello sopra indicato corrisponde bene.

Ho sempre rifuggito da culture fatte in vetro portaoggetti coperto da coprioggetto, sia pure con qualche cosa interposta per conservare i due vetri ad una certa distanza. Questo metodo, che ho provato ripetutamente nelle prime esperienze fatte, ha una quantità di inconvenienti; non si riesce mai a ricambiare tra i due vetrini il liquido in tal maniera che siano portati via i batterî e flagellati che si attaccano sempre più numerosi alle superfici del vetro; questo se si deve conservare gli Infusorî a lungo nello stesso vetrino; se si deve cambiare ogni giorno è una seccatura enorme, per riuscire a prendere colla pipetta i pochi individui viventi nella

cultura, e per pulire i vecchi preparati, o farne continuamente dei nuovi. Di fronte a questi inconvenienti non vi è altro che un vantaggio apparente: la maggior facilità di trasporto delle culture. Ma anche questo è apparente; io ho viaggiato spesso colle mie culture, senza perdere gli Infusorî; avevo soltanto la cura di mettere le gocce un poco più piccole del consueto, perchè meno facilmente si rovesciassero; anzi, se le gocce sono piccole, ed il vetrino è leggermente unto con paraffina (non troppo!) si possono rovesciare e scuotere i preparati senza nessun pericolo: li ho perfino spediti per ferrovia, e trovati all'arrivo nelle medesime condizioni di quelli che avevo portato con me, per precauzione.

Naturalmente tutte queste culture sono state sempre tenute entro camere umide.

Allevamento del Glaucoma scintillans. Questa specie, che ha il pregio non piccolo di riprodursi per divisione rapidamente, molte volte al giorno durante la stagione calda, la ho allevata a partire dal 28 settembre 1904, cominciando però con un sistema che poi ho del tutto abbandonato; un solo individuo, isolato in quel giorno, fu posto in una cultura a sifone, quale già avevo usato e descritto brevemente nella mia Nota precedente. In questa cultura, nella quale scorreva acqua depurata da Infusorî per filtrazione, accaddero varie vicende, poco degne di nota, tra le quali anche coniugazioni tra i numerosi individui che la componevano. Finalmente il 28 di ottobre presi da questa cultura un solo Glaucoma, che trasportai in un vetrino per farne l'allevamento in gocce scoperte, secondo la tecnica descritta or ora. Rimandando alla tabella qui unita per quel che si riferisce alla rapidità della divisione nei varî mesi dell'anno, riferisco le osservazioni più notevoli che sono state fatte durante l'allevamento. Esse si riferiscono essenzialmente all'influenza degli infusi più o meno invecchiati. Mentre conservavo ogni giorno alcuni individui in infusi fatti da pochi giorni, su altri individui feci a più riprese la prova di lasciare invecchiare un poco più l'infuso. Feci queste prove quando mi sembrava che la attività riproduttiva tendesse a diminuire, senza però aspettare ad esserne tanto sicuro da non poter avere dei dubbî; non volevo condurre neppure una volta le mie culture a mal partito. In queste circostanze dunque, ogni giorno sceglievo tra i varî individui nati nelle culture alimentate con infuso nuovo, alcuni per metterli in vetrini con questo stesso infuso; altri li mettevo in altri vetrini coll' infuso più vecchio. Senza eccezione alcuna osservai che l' infuso vecchio diminuiva l' attività riproduttiva dei Glaucomi; ne trovavo, il giorno seguente, un minor numero di individui che nelle culture con infuso nuovo; naturalmente mi sforzavo di rendere uguali tutte le altre condizioni, quantità d'acqua ecc. Questa differenza si accentuava sempre più, quanto più l'infuso invecchiava, ma qualche volta molto rapidamente, in pochissimi giorni; nè era la variazione di liquido che faceva male ai miei individui, perchè se mi servivo, per una prova su in-

dividui in più destinati ad essere sacrificati, sempre dello stesso infuso che andava invecchiando, il male era anche peggiore; mentre il trasporto in un infuso nuovo poteva salvare anche degli individui mal ridotti, smagriti, con attività riproduttiva molto diminuita.

Per abitudine, io rinnovavo gli infusi prima di notare fenomeni degenerativi nelle culture; credo di averne raramente conservato uno per più di una settimana. Nella stagione calda mi servo di un infuso anche appena fatto e raffreddato, senza lasciare che si sviluppino in esso i germi che vi sono; ve ne sono sempre in abbondanza colla piccola quantità di liquido che viene trasportata insieme all'individuo che viene isolato, e la loro attività riproduttiva è sufficientemente grande per impedire che l'avidità del Glaucoma li esaurisca; d'inverno feci qualche prova di questo genere, ma ho riscontrato che è più vantaggioso avere l'infuso pronto da due o tre giorni. Non bisogna però mai temere che l'alimento sia troppo poco, quando sostanze nutrienti disciolte nel liquido vi sono in quantità sufficiente; sempre invece che sia troppo.

Ed ecco la tabella riassuntiva:

Da un Glaucoma scintillans isolato il 15 novembre 1904, si arriva il

1° decembre	alla generazione	26				
16 „	„	59	Nel decembre,	57	generaz.	
1° gennaio 1905	„	83				
16 „	„	114	gennaio	39	„	
1° febbraio	„	142				
16 „	„	178	febbraio	68	„	
1° marzo	„	210				
16 „	„	245	marzo	79	„	
1° aprile	„	289				
16 „	„	329	aprile	110	„	
1° maggio	„	399				
16 „	„	464	maggio	109	„	
1° giugno	„	538				
16 „	„	604	giugno	136	„	
1° luglio	„	678				
3 luglio	„	683				

Quali prove che è sempre mancata la copulazione? Quando avvengono 6 o 7 generazioni per giorno, anche guardando le culture due volte al giorno, si trovano parecchi individui che potrebbero essersi coniugati, per esempio, durante la notte. Ma vi sono argomenti assolutamente sicuri per affermare che ciò non è mai avvenuto; e questi argomenti hanno tanto più valore, in quanto non sono tratti dalle mie sole osservazioni, ma anche da quelle di

altri autori, compreso e primo il Maupas, a cui si devono tanti resultati importanti sulla biologia dei Protozoi, pur non essendo giusta la conclusione della degenerazione senile. Quando gli Infusorî sono alimentati regolarmente e tenuti in buone condizioni, non si coniugano mai, e tanto meno tra discendenti prossimi di uno stesso individuo. Questa legge è stata tante mai volte verificata, senza che alcuna eccezione si sia osservata, che non vi è qui nulla da aggiungere. Soltanto voglio accennare che essa vale anche per quelle specie in cui la copulazione è fenomeno frequentissimo, come per il Chilodon uncinatus, sul quale ho fatto apposite esperienze.

Di fronte ad un numero così elevato di generazioni, in cui non si è osservato fenomeni degenerativi, che invece comparivano subito, appena si cambiavano un poco le condizioni di allevamento, in qualche prova di confronto, sia diminuendo gli alimenti, sia rinnovando meno spesso il liquido alimentare, o dando troppo infuso e poca acqua, vale a dire tutte le volte che si diminuivano gli scrupoli, non vi è che una conclusione possibile: che la degenerazione senile non esiste. Vero è che non ho fatto queste ricerche per un tempo infinito; nè evidentemente è troppo facile farle! Ma la degenerazione senile osservata dal Maupas si è verificata in tempi anche più corti di quelli che son durati i miei allevamenti. E le degenerazioni che ha osservato Calkins [1] nelle culture di Paramoecium, e che egli è riuscito a guarire per mezzo di azioni stimolanti speciali, chimiche soprattutto, si sono verificate entro pochi mesi. L'A. crede con gli stimoli che ha fatto agire sui suoi Protozoi di avere prodotto un fenomeno paragonabile alla partenogenesi artificiale degli Echinodermi ecc. Io dico invece che egli ha tolto o diminuito le influenze nocive (batteriche) che tendevano ad uccidere i suoi organismi. Non si vorrà, spero, credere che anche nelle mie culture siano avvenuti fenomeni di partenogenesi artificiale, perchè d'inverno faceva più freddo che d'estate, o perchè gli infusi alimentari non saranno stati sempre perfettamente uguali tra loro. Chè altrimenti si dovrebbe concludere che anche tutta la nostra vita è una serie di partenogenesi artificiali, dovuta al fatto che ogni giorno vi sono su di noi degli stimoli che agiscono, per es., perchè mangiamo e perchè non viviamo in un termostato di D'Arsonval; e come prova questa che se, per togliere gli stimoli esterni o almeno diminuirli, si resta senza mangiare, dopo pochi giorni si muore.

Infine voglio notare che le osservazioni del Maupas che portavano a concludere per l'esistenza di una degenerazione senile, non sono fatte tenendo d'occhio continuamente i Protozoi delle culture, giorno e notte; ciò non è

[1] Calkins, *Studien on the Life-History of Paramaecium caudatum.* Arch. entwick. Mechan. 15 B. S. 139-184, 1902; Kulagin, *Zur Biologie der Infusorien,* Physiologiste Russe, vol. 1, pagg. 269-275, 1900; Joukowsky, *Beiträge zur Frage nach der Bedingungen der Vermehrung und des Eintrittes der Conjugation bei den Ciliaten.* Verh. Nat. Med. Ver. Heidelberg (2) 6 B. S. 17-42, 1898.

praticamente possibile; anzi, la possibilità di coniugazioni era nel suo caso assai maggiore che nel mio, giacchè l'A. conservava gli Infusorî in uno stesso vetrino fino a che erano giunti ad un numero di individni considerevole (parecchie centinaia), e quindi erano tra loro molto più fitti e meno stretti da legami di parentela. Una opinione sorta in base ad osservazioni fatte in tali condizioni, è evidentemente distrutta da osservazioni opposte fatte in condizioni che pongono molto più al riparo dalla possibilità di coniugazioni.

PERSONALE ACCADEMICO

Giunse all'Accademia la dolorosa notizia della morte del Socio straniero prof. Tobia Roberto Thalén, mancato ai vivi il 27 luglio 1905; apparteneva il defunto all'Accademia sino dal 21 luglio 1902.

V. C.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª TRANSUNTI.
2ª MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XIV. (1892-1905). Fasc 7°, 2° sem.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIV. (1892-1905). Fasc. 1°-4°.
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-IV. Vol. V. Fasc. 1°-9°.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XI.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. 10; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*
ULRICO HOEPLI. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 1° ottobre 1905.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Volterra. Sulle distorsioni generate da tagli uniformi . . . . . Pag. 329
Dell'Agnola. Sulle funzioni intiere trascendenti (pres. dal Corrisp. *Ricci*) . . . . . » 342
Enriques. Della degenerazione senile nei Protozoi (pres. dal Socio *Emery*) . . . . . » 351

PERSONALE ACCADEMICO

Annuncio della morte del Socio straniero prof. *Tobia Roberto Thalén* . . . . . » 357

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Pubblicazione bimensile. *Roma 15 ottobre 1905.* **N. 8.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XIV.° — Fascicolo 8°

2° SEMESTRE.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 15 *ottobre* 1905.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1905

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei · qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie pro priamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto. è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 15 *ottobre* 1905.

Matematica. — *Sulla deformazione dei paraboloidi.* Nota del Socio L. Bianchi.

1. Proseguendo i nuovi studî sulla deformazione delle quadriche, di cui un primo saggio, concernente le superficie applicabili sull' iperboloide rotondo ad una falda, è comparso in questi medesimi Rendiconti (Seduta del 21 maggio 1905), ho potuto estendere questi risultati alle deformate dell'*ellissoide schiacciato* e ad altre tre classi, distinte dal punto di vista reale, di superficie reali applicabili sull'*ellissoide immaginario.* Ne è sorta per tal modo una teoria delle trasformazioni delle superficie applicabili sulle quadriche rotonde, perfettamente analoga a quella delle trasformazioni delle superficie di curvatura costante, della quale tratto diffusamente in una Memoria ora in corso di stampa nel T. XIV delle Memorie della Società Italiana delle Scienze (detta dei XL).

L'elemento essenziale geometrico per la nuova teoria è dato da una classe di congruenze rettilinee W [1] le cui due falde focali sono applicabili l'una sull'altra e sopra una medesima quadrica rotonda. Tali congruenze sono appunto una generalizzazione delle *congruenze pseudosferiche*, le cui due falde focali, avendo la medesima curvatura costante negativa, sono applicabili l'una sull'altra e sulla sfera immaginaria.

[1] Col nome di congruenze W si indicano quelle sulle cui falde focali le linee assintotiche si corrispondono.

D'altra parte varî risultati complementari, ottenuti nel corso di questi studî, mi avevano condotto a pensare che non solo per le quadriche rotonde ma ben anche per le quadriche *generali* l'elemento geometrico delle indicate congruenze W dovesse conservare il suo significato fondamentale e la teoria delle superficie applicabili sulle quadriche potesse così, semplificandosi, raggiungere il grado stesso di sviluppo conseguito dalla teoria delle superficie di curvatura costante.

Queste previsioni geometriche hanno intanto ricevuto una completa conferma per quanto riguarda le quadriche generali prive di centro o *paraboloidi*; e dei risultati ottenuti mi propongo appunto di dare notizia nella presente comunicazione. Le ricerche sulla deformazione dei paraboloidi già da me esposte nel T. IX, Serie 3ª degli Annali di Matematica (1903), opportunamente sviluppate ed interpretate nel nuovo senso geometrico, mi hanno dato qui il modo di raggiungere l'intento.

Quanto alle superficie applicabili sulle quadriche generali *a centro* è da pensarsi che si perverrà ad un perfezionamento corrispondente della teoria utilizzando il risultato fondamentale, stabilito dal Darboux nel 1899, che collega la deformazione delle quadriche alle superficie isoterme *speciali*, e gli studî ulteriori sulle trasformazioni di queste ultime superficie da me esposti l'anno scorso nel T. XI degli Annali (1).

2. Limitandoci per ora al caso dei paraboloidi, ecco l'enunciato della prima proposizione fondamentale per la teoria delle trasformazioni delle superficie applicabili su queste quadriche:

Teorema A). *Ogni superficie applicabile sul paraboloide generale, ellittico od iperbolico, appartiene come prima falda focale ad una doppia infinità di congruenze* W, *la cui seconda falda è applicabile sul paraboloide stesso.*

Il passaggio da una deformata S del paraboloide ad un'altra deformata S_1, che formi insieme con S le due falde focali di una delle ∞^2 congruenze W considerate nel teorema, costituisce una delle ∞^2 *trasformazioni* della superficie S.

Data la superficie S, le operazioni analitiche necessarie per costruire le trasformate S_1 consistono nell'integrazione di un'equazione differenziale del tipo di Riccati, precisamente come per costruire le trasformate di Bäcklund di una data superficie pseudosferica. Ed anche qui delle due costanti arbitrarie, che figurano nella trasformazione generale della data superficie S, una entra già nei coefficienti della indicata equazione di Riccati. Denoteremo tale costante con σ e una qualunque delle trasformazioni corrispondenti sarà indicata col simbolo B_σ.

(1) *Ricerche sulle superficie isoterme e sulla deformazione delle quadriche.*

Dalle proprietà delle equazioni di Riccati segue che, nota *una* delle trasformate S_1 della superficie iniziale S per mezzo di una B_σ, le altre ∞^1 superficie trasformate, corrispondenti al medesimo valore della costante σ si ottengono eseguendo semplicemente *quadrature*. E poichè della S_1 conosciamo già una trasformata, la S, basteranno quadrature per costruire le ∞^1 trasformate della nuova S_1 per la medesima B_σ, e così via di seguito.

Ma un nuovo ed importante passo nella teoria si può compiere servendosi della seconda proposizione fondamentale, che diciamo il *teorema di permutabilità*:

Teorema B). *Se da una superficie* S *applicabile sul paraboloide generale (ellittico od iperbolico) si ottengono due nuove deformate* S_1, S_2 *del paraboloide stesso mediante due delle nostre trasformazioni* B_{σ_1}, B_{σ_2}, *a costanti* σ_1, σ_2 *differenti, esiste una quarta superficie* S′ *della medesima specie, pienamente determinata e costruibile in termini finiti da* S, S_1, S_2, *che è legata, come la* S, *alle due medesime* S_1, S_2 *da due trasformazioni* B'_{σ_2}, B'_{σ_1} *colle stesse costanti* σ_2, σ_1 *invertite.*

È questo, come si vede, l'analogo del teorema di permutabilità per le trasformazioni delle superficie pseudosferiche; da esso segue ancor qui, come principale corollario, la proposizione seguente:

Quando di una deformata S *del paraboloide si conoscono tutte le* ∞^2 *superficie trasformate, l'applicazione successiva ed illimitata del processo di trasformazione non richiede più alcun calcolo d'integrazione.*

In questo caso si trovano per esempio le superficie *di traslazione*, con curve generatrici in piani perpendicolari applicabili sui paraboloidi; abbiamo così un effettivo gruppo di deformate dei paraboloidi, contenente un numero grande ad arbitrio di costanti, che si ottengono tutte in termini finiti con soli calcoli di derivazione.

3. Coi teoremi precedenti la teoria delle superficie applicabili sui paraboloidi generali raggiunge evidentemente lo stesso grado di sviluppo della teoria delle superficie pseudosferiche.

All'enunciato delle nostre proposizioni generali, in particolare del teorema fondamentale A), è necessario aggiungere alcune osservazioni complementari che ne precisano l'estensione. Nel teorema A) l'applicabilità delle superficie di cui si tratta è intesa nel senso generale analitico: come equivalenza dei loro ds^2, per formole di corrispondenza *reali od immaginarie.*

Dal punto di vista reale, e limitatamente al caso attuale dei paraboloidi, dobbiamo aggiungere quanto segue:

Scrivendo l'equazione del paraboloide ellittico od iperbolico sotto la forma normale

$$\frac{x^2}{p} \pm \frac{y^2}{q} = 2z,$$

esprimiamone il quadrato ds^2 dell'elemento lineare per i parametri α, β dati da

$$\alpha = \frac{x}{\sqrt{p}} \quad , \quad \beta = \frac{y}{\sqrt{q}} \, ;$$

avremo

$$(1) \qquad ds^2 = (\alpha^2 + p)\, d\alpha^2 \pm 2\,\alpha\beta\, d\alpha\, d\beta + (\beta^2 + q)\, d\beta^2 .$$

Una superficie reale S, data dalle formole

$$x = x(\alpha, \beta) \quad , \quad y = y(\alpha, \beta) \quad , \quad z = z(\alpha, \beta) ,$$

che in un campo reale di variabilità per α, β abbia l'elemento lineare (1), è da dirsi applicabile sul paraboloide in senso ristretto, cioè la regione reale di S è applicabile sulla regione reale del paraboloide.

Ora se nella (1) cangiamo ad esempio β in $\beta\sqrt{-1}$, abbiamo il nuovo

$$(2) \qquad ds^2 = (\alpha^2 + p)\, d\alpha^2 \mp 2\,\alpha\beta\, d\alpha\, d\beta + (\beta^2 - q)\, d\beta^2$$

equivalente, nel senso generale analitico, al ds^2 dato dalla (1). Se consideriamo una superficie *reale* S che per valori reali di α, β abbia l'elemento lineare (2), noi la diciamo ancora (nel senso generale) applicabile sul paraboloide; però questa volta l'indicata regione reale di S non è applicabile sulla regione reale del paraboloide, bensì sopra una regione immaginaria o ideale della quadrica. Diremo per ciò, usando un'opportuna denominazione del geometra russo Peterson, che in questo caso la S è applicabile sul paraboloide *fuori dei limiti*, mentre nel primo caso l'applicabilità si dirà propria o dentro ai limiti.

Ora il nostro teorema A) si applica indistintamente alle quattro corrispondenti forme di ds^2:

$$a) \qquad ds^2 = (\alpha^2 + p)\, d\alpha^2 - 2\,\alpha\beta\, d\alpha\, d\beta + (\beta^2 + q)\, d\beta^2$$

$$b) \qquad ds^2 = (\alpha^2 + p)\, d\alpha^2 + 2\,\alpha\beta\, d\alpha\, d\beta + (\beta^2 - q)\, d\beta^2$$

$$c) \qquad ds^2 = (\alpha^2 + p)\, d\alpha^2 + 2\,\alpha\beta\, d\alpha\, d\beta + (\beta^2 + q)\, d\beta^2$$

$$d) \qquad ds^2 = (\alpha^2 + p)\, d\alpha^2 - 2\,\alpha\beta\, d\alpha\, d\beta + (\beta^2 - q)\, d\beta^2 ,$$

delle quali la prima e la terza appartengono all'effettiva regione reale del paraboloide iperbolico od ellittico rispettivamente, la seconda e la quarta alle loro regioni ideali. Ma se si tratta delle prime due forme (paraboloide iperbolico) le due falde focali S, S_1 delle congruenze W del teorema A) appartengono insieme o alla specie *a*) o alla specie *b*), cioè S, S_1 sono applicabili propriamente (in senso ristretto) l'una sull'altra. Per le due seconde forme *c*) *d*) invece (paraboloide ellittico) le due falde focali S, S_1 appartengono l'una alla specie *c*), l'altra alla *d*), cioè una di esse è applicabile

sul paraboloide propriamente o dentro ai limiti, l'altra impropriamente o fuori dei limiti. Nel caso adunque di una superficie S applicabile propriamente sul paraboloide ellittico è necessario applicare un numero *pari* di volte le nostre trasformazioni per ottenere una nuova superficie applicabile ancora propriamente sul paraboloide; con un numero dispari di tali trasformazioni si ottiene al contrario una deformata impropria o fuori dei limiti.

Dobbiamo da ultimo avvertire che il teorema A) non è applicabile al caso particolare del paraboloide rotondo, o meglio le ∞^2 congruenze di cui si parla si riducono in questo caso all'unica congruenza formata dalle tangenti alle deformate delle parabole meridiane e la seconda falda focale diventa la superficie complementare del paraboloide, che è applicabile, fuori dei limiti, sul paraboloide stesso.

Insomma, dal nostro punto attuale di vista, si comporta più semplicemente il paraboloide ellittico generale che non il paraboloide rotondo. Per altro di questa speciale superficie conosciamo già in termini finiti tutte le deformate (Darboux) e la teoria delle loro trasformazioni, quale consegue dai teoremi di Guichard e dalla teoria delle superficie d'area minima [1], è ben lungi dal presentare l'interesse inerente agli altri casi, ove i metodi stessi costituiscono un vero e proprio processo d'integrazione.

4. Non è mia intenzione dare qui tutte le formole relative alle trasformazioni delle superficie applicabili sui paraboloidi; il lettore potrà vederne ampiamente svolta la teoria in una Memoria che si pubblicherà fra breve negli Annali di Matematica. Soltanto, per far conoscere il metodo di trasformazione, darò qui le formole relative ad uno dei casi.

Considero una superficie S applicabile propriamente (dentro ai limiti) sul paraboloide iperbolico, e tale di più che il doppio sistema coniugato (u, v) che si conserva coniugato nel passaggio dalla configurazione S a quella paraboloidica sia formato di due sistemi di linee reali e distinte. Una tale deformata S (di prima specie) del paraboloide è definita *intrinsecamente* come segue [2]. Scelte le dimensioni del paraboloide in guisa che sia

$$\frac{1}{p}+\frac{1}{q}=1,$$

indichiamo con θ una funzione di u, v che soddisfi l'equazione a derivate parziali del secondo ordine:

$$\text{(A)} \qquad \frac{\partial^2\theta}{\partial u^2}-\frac{\partial^2\theta}{\partial v^2}=\operatorname{senh}\theta\cosh\theta.$$

(1) Cfr. le mie *Lezioni*, vol. II, pp. 332 segg.

(2) Cfr. la citata Memoria del T. IX degli Annali, § 7 *b*).

Siano poi $\alpha, \beta, \lambda, \mu$ quattro funzioni di u, v che soddisfino al sistema lineare:

$$
(\mathrm{B}) \quad \left\{
\begin{aligned}
&\frac{\partial \alpha}{\partial u} = \lambda \cosh\theta \quad , \quad \frac{\partial \beta}{\partial u} = \lambda \operatorname{senh}\theta \, , \\
&\qquad \frac{\partial \lambda}{\partial u} = \frac{\partial \theta}{\partial v}\mu - \frac{\cosh\theta}{p}\alpha - \frac{\operatorname{senh}\theta}{q}\beta \quad , \quad \frac{\partial \mu}{\partial u} = \frac{\partial \theta}{\partial v}\lambda \\
&\frac{\partial \alpha}{\partial v} = \mu \operatorname{senh}\theta \quad , \quad \frac{\partial \beta}{\partial v} = \mu \cosh\theta \, , \\
&\qquad \frac{\partial \lambda}{\partial v} = \frac{\partial \theta}{\partial u}\mu \quad , \quad \frac{\partial \mu}{\partial v} = \frac{\partial \theta}{\partial u}\lambda + \frac{\operatorname{senh}\theta}{p}\alpha + \frac{\cosh\theta}{q}\beta \, ;
\end{aligned}
\right.
$$

Questo è un sistema lineare illimitatamente integrabile e possiede l'integrale quadratico

$$\mu^2 - \lambda^2 - \frac{\alpha^2}{p} - \frac{\beta^2}{q} = \text{cost.}$$

Scegliendo i valori *iniziali* di $\alpha, \beta, \lambda, \mu$ per modo che la costante del 2° membro risulti $= 1$, che sia cioè

$$(\mathrm{B}^\star) \qquad \mu^2 - \lambda^2 = \frac{\alpha^2}{p} + \frac{\beta^2}{q} + 1 \, ,$$

ne risulta definita intrinsecamente la nostra deformata S mediante le sue due forme quadratiche fondamentali [1]:

$$(3) \qquad dx^2 + dy^2 + dz^2 = (\alpha^2 + p)\, d\alpha^2 - 2\,\alpha\beta\, d\alpha\, d\beta + (\beta^2 + q)\, d\beta^2$$

$$(4) \qquad dx\, d\mathrm{X} + dy\, d\mathrm{Y} + dz\, d\mathrm{Z} = \frac{\sqrt{pq}\,\lambda\mu}{\sqrt{q\alpha^2 + p\beta^2 + pq}}\,(du^2 - dv^2)$$

dove nella prima i differenziali $d\alpha, d\beta$ si intendono espressi per du, dv mediante le (B):

$$
\left\{
\begin{aligned}
d\alpha &= \lambda \cosh\theta\, du + \mu \operatorname{senh}\theta\, dv \\
d\beta &= \lambda \operatorname{senh}\theta\, du + \mu \cosh\theta\, dv \, .
\end{aligned}
\right.
$$

Ciò premesso, ecco come otteniamo le trasformazioni delle nostre superficie. Essendo θ una soluzione della (A), le equazioni simultanee per θ_1

$$
(\mathrm{C}) \quad \left\{
\begin{aligned}
\frac{\partial \theta_1}{\partial u} + \frac{\partial \theta}{\partial v} &= -\,(\cosh\sigma \operatorname{senh}\theta \cosh\theta_1 + \operatorname{senh}\sigma \cosh\theta \operatorname{senh}\theta_1) \\
\frac{\partial \theta_1}{\partial v} + \frac{\partial \theta}{\partial u} &= \,(\cosh\sigma \cosh\theta \operatorname{senh}\theta_1 + \operatorname{senh}\sigma \operatorname{senh}\theta \cosh\theta_1) \, ,
\end{aligned}
\right.
$$

[1] Qui, al solito, x, y, z denotano le coordinate di un punto mobile sopra S; X, Y, Z i coseni di direzione della normale.

dove σ indica una costante arbitraria, formano un sistema illimitatamente integrabile e la sua soluzione generale, che contiene una nuova costante arbitraria oltre σ, soddisfa ancora alla (A). Ora da una quaderna $\alpha, \beta, \lambda, \mu$ di funzioni che soddisfano al sistema lineare (B) ed alla equazione quadratica (B*), noi passiamo ad una nuova quaderna

$$\alpha_1, \beta_1, \lambda_1, \mu_1$$

che soddisfa le equazioni analoghe (B_1), (B_1^*), cangiato θ in θ_1, mediante le formole di sostituzione lineare:

$$(D) \qquad \begin{cases} k\alpha_1 = \cosh\theta_1 . \lambda + \operatorname{senh}\theta_1 . \mu - \operatorname{senh}\sigma . \alpha \\ k\beta_1 = \operatorname{senh}\theta_1 . \lambda + \cosh\theta_1 . \mu + \cosh\sigma . \beta \\ k\lambda_1 = -A\lambda - B\mu - \dfrac{\cosh\theta}{p} \cdot \alpha - \dfrac{\operatorname{senh}\theta}{q} \cdot \beta \\ k\mu_1 = \quad C\lambda + D\mu + \dfrac{\operatorname{senh}\theta}{p} . \alpha + \dfrac{\cosh\theta}{q} . \beta . \end{cases}$$

Qui k indica una costante data dalla formola

$$k = \sqrt{\operatorname{senh}^2\sigma + \frac{1}{p}} = \sqrt{\cosh^2\sigma - \frac{1}{q}}$$

e i coefficienti A, B, C, D si esprimono nel modo seguente per θ, θ_1:

$$\begin{cases} A = \cosh\sigma \operatorname{senh}\theta \operatorname{senh}\theta_1 + \operatorname{senh}\sigma \cosh\theta \cosh\theta_1 \\ B = \cosh\sigma \operatorname{senh}\theta \cosh\theta_1 + \operatorname{senh}\sigma \cosh\theta \operatorname{senh}\theta_1 \\ C = \cosh\sigma \cosh\theta \operatorname{senh}\theta_1 + \operatorname{senh}\sigma \operatorname{senh}\theta \cosh\theta_1 \\ D = \cosh\sigma \cosh\theta \cosh\theta_1 + \operatorname{senh}\sigma \operatorname{senh}\theta \operatorname{senh}\theta_1 . \end{cases}$$

Dalle funzioni $\theta_1, \alpha_1, \beta_1, \lambda_1, \mu_1$ resta così individuata intrinsecamente una nuova deformata S_1 del paraboloide, mediante le formole corrispondenti alle (3), (4)

$$\begin{cases} dsx_1^2 + dy_1^2 + dz_1^2 = (\alpha_1^2 + p)\, d\alpha_1^2 - 2\alpha_1 \beta_1\, d\alpha_1\, d\beta_1 + (\beta_1^2 + q)\, d\beta_1^2 \\ dx_1\, dX_1 + dy_1\, dY_1 + dz_1\, dZ_1 = \dfrac{\sqrt{pq}\, \lambda_1 \mu_1}{\sqrt{q\alpha_1^2 + p\beta_1^2 + pq}} (du^2 - dv^2) . \end{cases}$$

Fra i punti delle due deformate S, S_1 del paraboloide risulta una corrispondenza ove si riguardi come corrispondente ad un punto $P \equiv (u, v)$ dell'una, il punto $P_1 \equiv (u, v)$ dell'altra nel quale i parametri u, v hanno i medesimi valori; tale corrispondenza conserva, come è chiaro, i sistemi coniugati.

Tutto ciò concerne ancora soltanto le equazioni *intrinseche* delle due superficie, senza riguardo alla loro posizione relativa nello spazio. Ora è appunto essenziale pel nostro scopo il verificarsi della seguente proprietà: *le due deformate* S, S_1 *del paraboloide possono collocarsi in tale posizione nello spazio che le rette* PP_1 *congiungenti le coppie di punti corrispondenti di* S, S_1 *tocchino nel punto* P *la superficie* S, *nel punto* P_1 *la* S_1; *così le* S, S_1 *risultano le due falde focali di una congruenza* W.

A noi qui basterà dare le formole effettive che, supposta nota la susuperficie S, fanno conoscere in termini finiti la superficie S_1; esse si scrivono semplicemente nel modo seguente:

$$(E)\qquad \begin{cases} x_1 = x + \dfrac{1}{k}\left(\dfrac{\lambda_1}{\lambda}\dfrac{\partial x}{\partial u} + \dfrac{\mu_1}{\mu}\dfrac{\partial x}{\partial v}\right) \\ y_1 = y + \dfrac{1}{k}\left(\dfrac{\lambda_1}{\lambda}\dfrac{\partial y}{\partial u} + \dfrac{\mu_1}{\mu}\dfrac{\partial y}{\partial v}\right) \\ z_1 = z + \dfrac{1}{k}\left(\dfrac{\lambda_1}{\lambda}\dfrac{\partial z}{\partial u} + \dfrac{\mu_1}{\mu}\dfrac{\partial z}{\partial v}\right). \end{cases}$$

Si osservi che, appena nota la superficie S e la soluzione θ_1 delle equazioni (C) che si considera, queste formole (E) danno in termini finiti la superficie S_1, le funzioni λ_1, μ_1 che vi figurano essendo determinate dalle (D). Come si vede, nelle nostre trasformazioni entrano due costanti arbitrarie e cioè la σ ed il valore *iniziale* della θ_1.

Formole perfettamente analoghe alle superiori valgono per tutti gli altri casi delle deformazioni dei paraboloidi.

Matematica. — *Sulle equazioni funzionali lineari.* Nota del Socio S. Pincherle.

È noto come recentemente il Fredholm [1] abbia dato una soluzione generale dell'equazione funzionale

$$(1)\qquad \varphi(x) - k\int_a^b \varphi(t)\,\alpha(x, t)\,dt = f(x)$$

dove $\varphi(x)$ è la funzione incognita, e come l'Hilbert [2], che ha dato a codesta equazione il nome di equazione integrale lineare di seconda specie, ne abbia dedotto conseguenze ed applicazioni importantissime, sopratutto nel caso in cui $\alpha(x, t)$ è simmetrica in x, t. L'importanza che viene così ad acquistare l'equazione (1), giustifica la ricerca del posto

[1] Acta Math., T. 27, pag. 365 (1903).
[2] Göttingen Nachrichten, 1904, pag. 49 e seg.

che le compete nella teoria generale delle operazioni; ora, si vede subito come la sua risoluzione sia contenuta come caso particolare — a dir vero, singolarmente interessante — nel problema dell'inversione di un fascio di operazioni distributive. Essendo A e B due tali operazioni, esse danno luogo al fascio

$$B - kA,$$

generalizzazione del fascio di omografie, al quale esso si riduce se le operazioni A e B agiscono su di uno spazio lineare ad un numero finito di dimensioni. Una delle operazioni, B per esempio, si può ridurre all'operazione unità; l'inversa del fascio è allora

$$(1 - kA)^{-1}, \tag{2}$$

e questa inversa dà la risoluzione dell'equazione (1) quando sia

$$A(\varphi) = \int_a^b \varphi(t)\, \alpha(x, t)\, dt.$$

In questa Nota, mi propongo di indicare sommariamente espressioni analitiche atte a rappresentare l'operazione (2), ed a mostrare il legame di queste espressioni colla risoluzione della equazione (1) data dal Fredholm, o con quella di un'equazione alquanto più speciale ma pure notevole, profondamente studiata dal Volterra [1] ed incidentalmente dal Le Roux [2]. I risultati accennati senza le dimostrazioni, nella presente Nota, verranno sviluppati in una Memoria più estesa, di prossima pubblicazione.

1. Sia C un insieme di funzioni f di una o più variabili, finite, e tali che la somma di un numero qualsiasi di esse in numero finito, ed anche in numero infinito sotto l'ipotesi della convergenza uniforme, appartenga all'insieme C medesimo.

Sia A un'operazione distributiva univoca, applicabile ad ogni elemento f di C, ed il cui risultato, che si indicherà con $A(f)$, appartenga allo stesso insieme C. L'operazione A sia inoltre continua. S'intende con ciò che ad ogni numero positivo ε corrisponde un numero positivo δ tale che, se è $|f| < \delta$, sia corrispondentemente

$$|A(f)| < \varepsilon.$$

La somma di un numero finito d'operazioni continue è pure un'operazione continua; lo stesso è del prodotto.

2. Supponiamo che per l'operazione A esista un numero positivo r tale che per qualsiasi elemento f di C, e per ogni numero h inferiore ad r in

[1] Atti della R. Accad. di Torino, 1896; e Annali di Matematica, 1897.
[2] Annales de l'Éc. Normale, S. II, T. XII, 1895.

valore assoluto, sia

$$(3) \qquad |A^n(f)| < \frac{1}{|h^n|};$$

mentre per $|h| > r$ ed almeno per qualche elemento di C, la disuguaglianza (3) non abbia luogo. Diremo allora « che A ammette il raggio r nell'insieme C ».

Sotto questa ipotesi, si prenda una successione arbitraria di numeri

$$a_0, a_1, a_2, \ldots a_n, \ldots$$

soggetti solo alla condizione

$$|a_n| < \eta^n r^n$$

con $\eta < 1$, e si consideri la serie:

$$(4) \qquad S = \sum_{n=0}^{\infty} a_n A^n.$$

Questa serie è assolutamente convergente in tutto C; essa è uniformemente convergente rispetto agli elementi di C e rispetto alle variabili da cui questi elementi dipendono; infine le è applicabile l'operazione A termine a termine. Essa rappresenta quindi un'operazione distributiva univoca in C, commutabile con A. Essa è inoltre continua. Infine $S(f)$ appartiene a C.

3. Facciamo in particolare

$$a_n = k^n, \quad |k| < \eta r, \quad \eta < 1.$$

L'operazione

$$(5) \qquad \sum_{n=0}^{\infty} k^n A^n$$

ammetterà le proprietà enumerate nel numero precedente. Se ora indichiamo con φ la somma della serie (5) ed applichiamo l'operazione A termine a termine alla serie stessa, verrà

$$A(\varphi) = \frac{1}{k}(\varphi - f)$$

o, in altri termini

$$(6) \qquad (1 - kA)^{-1} = \sum_{n=0}^{\infty} k^n A^n$$

per $|k| < r$.

4. Accanto all'equazione

$$(a) \qquad \varphi - kA(\varphi) = f,$$

la cui soluzione è data, per $|k| < r$, dalla serie (5), vi è da considerare l'equazione, che si può dire omogenea

$$(b) \qquad \omega - k\mathrm{A}(\omega) = 0.$$

Questa equazione non ammette soluzione per ogni valore di k. Così, sotto l'ipotesi del n. 2, l'equazione non ha, nell'insieme C, soluzione per $|k| < r$, poichè da (b) si deduce

$$\mathrm{A}^n(\omega) = \frac{\omega}{k^n},$$

la quale contradice all'ipotesi (3).

Risulta da ciò che per $|k| < r$, l'equazione (a) ammette in C un'unica soluzione, quella rappresentata dalla serie (5).

Se per $k = \bar{k}$ la (b) ammette soluzione, si dirà che ω è un *invariante* di A relativo al numero $\bar{k}$.

5. Tornando all'ipotesi del n. 2, si possono distinguere tre casi: che sia $r = \infty$, $r = 0$, o che r abbia un valore finito. Nel primo caso la serie (5) è una funzione intera di k; essa risolve per ogni k l'equazione (a), che ammette in C l'unica soluzione espressa da quella serie: l'equazione (b) non ha soluzione per alcun valore di k. In questa ipotesi, si vede pure che ha una, ed una sola soluzione in C ogni equazione della forma

$$(c) \qquad a_0\varphi + a_1\mathrm{A}(\varphi) + \cdots a_m\mathrm{A}^m(\varphi) = f.$$

6. Consideriamo ora il caso in cui A ammetta in C un raggio r finito, tralasciando per il momento il caso di $r = 0$. Indichiamo con B un'operazione $1 - k_1\mathrm{A}$; essa, applicata a C, darà un insieme lineare C_1 che coincide con C se è $|k_1| < r$. Nel caso $|k_1| \geq r$, C_1 è contenuto in C, ma può non coincidere con C. Ammettiamo che il raggio di A in C_1 sia $r_1 > |k_1| \geq r$. Sotto questa ipotesi, si trova:

a) che esistono in C uno o più invarianti di A relativi a k_1, i quali formano un insieme lineare Ω_1;

b) che esiste un'operazione T, rappresentata da una serie

$$\mathrm{T} = \Sigma c_n \mathrm{A}^n\mathrm{B},$$

assolutamente ed uniformemente [1] convergente per $|k| < r_1$, la quale trasforma C in C_1, ed un'altra operazione L della medesima forma, che trasforma C in Ω_1.

c) che l'operazione $(1 - k\mathrm{A})^{-1}$, per $|k| < r_1$, si può esprimere mediante

$$(1 - k\mathrm{A})^{-1} = \mathrm{T} + \frac{1}{k - k_1}\mathrm{L};$$

[1] La convergenza uniforme s'intende, come al n. 3, tanto rispetto agli elementi di C quanto alle variabili da cui dipendono questi elementi.

d) che l'insieme C si può scomporre in

$$C = C_1 + \Omega_1 ,$$

C_1 ed Ω_1 essendo senza elementi comuni;

e) che, eccettuato il valore $k = k_1$, l'operazione A non ammette invarianti relativi a numeri k inferiori in modulo ad r_1.

7. Può avvenire che non B, ma B^2 trasformi C in un insieme C_1 in cui il raggio r_1 di A sia superiore ad r. Si trova allora:

a) che esistono in C invarianti di A relativi a k_1, o radici di

$$\omega = k_1 A(\omega) ,$$

i quali costituiscono un insieme lineare Ω_1; ed invarianti di secondo ordine, o radici di

$$\omega - 2k_1 A(\omega) + k_1^2 A^2(\omega) = 0 ,$$

costituenti unitamente ai precedenti un insieme lineare Ω_1';

b) che esistono operazioni T, L, L′ della forma

$$\Sigma c_n A^n B^2$$

convergenti assolutamente ed uniformemente per $|k| < r_1$, e che mutano, la prima, l'insieme C in C_1, la seconda C in Ω_1, la terza C in Ω_1';

c) che per $|k| < r_1$, si ha

$$(1 - kA)^{-1} = T + \frac{1}{k - k_1} L' + \frac{1}{(k - k_1)^2} L ;$$

d) che l'insieme C si può scomporre in

$$C = C_1 + \Omega_1' ;$$

e) che infine non esistono invarianti di A relativi a numeri k minori di r_1 in valore assoluto, ad eccezione di $k = k_1$.

8. I casi precedenti si generalizzano facilmente; il risultato al quale si giunge è il seguente:

Esista un'operazione

$$P = (1 - k_1 A)(1 - k_2 A) \dots (1 - k_s A)$$

dove $k_1, k_2, \dots k_s$ sono numeri fra loro distinti e maggiori di r in valore assoluto, tale che essendo C_1 l'insieme (necessariamente contenuto in C) che essa genera quando si applichi a C, il raggio di A in C_1 sia un numero positivo r_1 maggiore dei valori assoluti di $k_1, k_2, \dots k_s$. Sotto questa ipotesi:

a) Esisteranno in C invarianti di A relativi a k_i $(i = 1, 2, \dots s)$; sia Ω_i lo spazio lineare di questi invarianti.

b) Esiste un'operazione T rappresentata da una serie

$$T = \Sigma c_n A^n P$$

a coefficienti razionali interi in k, assolutamente ed uniformemente convergente per $|k| < r$, che trasforma C in C_1, ed operazioni L_i che applicate a C_1 danno gli elementi di Ω_i.

c) L'operazione inversa del fascio (2) si esprime mediante la formula

$$(1 - kA)^{-1} = T + \sum_{i=0}^{s} \frac{1}{k - k_i} L_i , \tag{7}$$

valida per tutti i valori di $|k| < r_1$, eccettuato $k = k_i$ $(i = 1, 2, \dots s)$.

d) L'insieme C si scompone nella somma di spazî senza elementi comuni

$$C = C_1 + \Omega_1 + \Omega_2 + \dots + \Omega_s .$$

e) L'operazione A non ammette in C alcun invariante relativo a k per $|k| < r_1$, eccettuati i valori $k_1, k_2, \dots k_s$ di k.

f) L'operazione $(1 - k_i A)^{-1} f$ è possibile se e soltanto se f appartiene allo spazio

$$C - \Omega_i$$

ed ammette infinite soluzioni, deducibili tutte da una di esse mediante l'aggiunta di un elemento di Ω_i.

9. I risultati precedenti si estendono senza difficoltà al caso che l'operazione, mediante la quale si ottiene l'insieme C_1 in cui è aumentato il raggio di A, sia della forma

$$P = (1 - k_1 A)^{q_1} (1 - k_2 A)^{q_2} \dots (1 - k_s)^{q_s} ;$$

essendo $q_1, q_2, \dots q_s$ numeri interi. Solo che, in questo caso, il termine sotto il segno Σ della (7) è sostituito da un'espressione della forma

$$\frac{1}{(k - k_i)^{q_i}} L_i + \frac{1}{(k - k_i)^{q_i - 1}} L_i' + \dots + \frac{1}{k - k_i} L_i^{(q_i - 1)} ;$$

esistono per A invarianti degli ordini $h = 1, 2, \dots q_i$ rispetto a k_i, cioè soluzioni delle equazioni

$$(1 - k_i A)^h = 0 ,$$

e $L_i^{(h-1)}$, applicata a C, dà questi invarianti.

10. Passiamo ad indicare alcune applicazioni di ciò che precede, tralasciando per brevità la più semplice, quella che si riferisce al caso di uno spazio ad un numero finito di dimensioni, nel qual caso la (7) risolve il problema dell'inversione di un fascio di omografie.

Per primo esempio, facciamo

$$A(f) = \int_0^x \alpha(x, t) f(t)\, dt , \tag{8}$$

dove $\alpha(x, t)$ è una funzione di una variabile reale, finita e continua nell'intervallo $\begin{cases} 0 \leq x \leq 1 \\ 0 \leq t \leq 1 . \end{cases}$

Sia C l'insieme delle funzioni di una variabile, finite e continue nell'intervalli fra 0 ed 1, estremi inclusi. Il risultato dell'operazione (8) sarà, per ogni elemento $f(t)$ di C, pure un elemento di C, e tali sono pure i risultati di A^2, A^3, ...

Sia μ il massimo valore assoluto di $f(t)$, m il massimo valore assoluto di $\alpha(x, t)$ negli intervalli indicati; sarà

$$|A^n(f)| < \frac{\mu m^n x^n}{n!},$$

onde segue che il raggio di A nell'insieme C è infinito. Si è così nel caso considerato al n. 5; l'operazione A non ha invarianti in C, e per ogni k la soluzione dell'equazione (a) è data da

$$\varphi = \sum_{n=0}^{\infty} k^n A^n(f). \tag{9}$$

Questa serie si può modificare in modo notevole, mediante un procedimento dovuto al Volterra [1]. Posto

$$\alpha_1(x, t) = \alpha(x, t) \quad , \quad \alpha_{n+1}(x, t) = \int_t^x \alpha_1(x, u)\, \alpha_n(u, t)\, du.$$

viene

$$A^n(f) = \int_0^x f(t)\, \alpha_n(x, t)\, dt,$$

talchè la (9) si può scrivere

$$\varphi(x) = f(x) + \int_0^x f(t) \sum_{n=1}^{\infty} k^n a_n(x, t)\, dt. \tag{10}$$

La nota legge degli indici

$$A^{m+n} = A^m A^n$$

si traduce qui nella relazione

$$\int_0^x f(t)\, \alpha_{m+n}(x, t)\, dt = \int_0^x \alpha_m(x, t) \int_0^t f(u)\, \alpha_n(u, t)\, du\, dt,$$

di cui il Volterra [2] dà la dimostrazione per via ricorrente.

[1] Atti della R. Accad. di Torino, 12 gennaio 1896.
[2] Lavoro citato, formula (7).

Questi sviluppi permettono di risolvere immediatamente il problema dell'inversione dell'integrale definito

$$\int_0^x \varphi(t)\,\alpha(x\,,t)\,dt = f(x) \quad (^1),$$

basta la derivazione rispetto ad x per ricondurre questo problema alla risoluzione di un'equazione (a).

11. Come secondo esempio, l'insieme C essendo il medesimo che al numero precedente e così la funzione $\alpha(x\,,t)$, si ponga

$$\mathrm{A}(f) = \int_0^1 f(t)\,\alpha(x\,,t)\,dt\,.$$

Qui viene

$$|\mathrm{A}^n(f) < \mu m^n\,;$$

A ha dunque in C un raggio non inferiore ad $\frac{1}{m}$. Per $|k| < \frac{1}{m}$, l'equazione (a) è dunque risoluta da

$$\varphi = \sum_{n=0}^{\infty} k^n\,\mathrm{A}^n(f)$$

ed in corrispondenza non esistono invarianti di A.

Ora dal lavoro di Fredholm (^{2}) segue in sostanza che esistono numeri

$$g_n = \int_0^1\int_0^1 \cdots \int_0^1 \begin{vmatrix} \alpha(t_1\,,t_1) & \alpha(t_1\,,t_2) \ldots \alpha(t_1\,,t_n) \\ \cdot & \cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot \\ \alpha(t_n\,,t_1) & \alpha(t_n\,,t_2) \ldots \alpha(t_n\,,t_n) \end{vmatrix} dt_1 \ldots dt_n\,,$$

ed operazioni funzionali

$$\mathrm{G}_n(f) = \int_0^1\int_0^1 \cdots \int_0^1 \begin{vmatrix} f(x) & f(t_1) \ldots\ldots f(t_n) \\ \alpha(x\,t_1) & \alpha(t_1\,t_1) \ldots \alpha(t_n\,t_1) \\ \cdot & \cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot \\ \alpha(x_1\,t_n) & \alpha(t_1\,t_n) \ldots \alpha(t_n\,t_n) \end{vmatrix} dt_1 \ldots dt_n$$

tali che si abbia

$$n\mathrm{A}\mathrm{G}_{n-1} = \mathrm{G}_n - g_n f \tag{11}$$

e che le serie

$$\sum \frac{k^n \mathrm{G}_n}{n!} \quad \text{e} \quad \delta(k) = \sum \frac{g_n k^n}{n!}$$

(^{1}) Lavoro citato e Ann. di Matem., 1897; cfr. Le Roux, Ann. de l'Éc. Norm., 1895; Picard, Comptes Rendus, 25 juillet 1904.

(^{2}) Acta, T. 27.

siano funzioni intere di k. Ne viene, per la (11):

$$\delta(k) \sum k^n \mathrm{A}^n(f) = \sum \frac{k^n}{n!} \mathrm{G}_n(f),$$

e quindi, se $k_1, k_2, \ldots k_s$ sono tutte e sole le radici di $\delta(k)$ inferiori in modulo ad r_1, si può applicare all'insieme C e all'operazione A le considerazioni del n. 8.

12. Non tutte le operazioni distributive rientrano nella teoria precedente, il cui carattere è *l'esistenza di invarianti solo per valori discreti di k.* Per convincerci di ciò, consideriamo il caso straordinariamente semplice in cui, come operazione A, si assuma senz'altro l'ordinaria derivazione D: operazione cui manca però la proprietà della continuità. Nel campo C considerato nei numeri precedenti, la equazione

$$\varphi - k\mathrm{D}\varphi = f$$

ammette infinite soluzioni per ogni valore di k; in altri termini, ad ogni valore di k corrisponde per D un invariante, che è

$$c\, e^{\frac{x}{k}},$$

c essendo una costante arbitraria. La serie

$$\sum k^n \mathrm{D}^n f \tag{12}$$

non converge e non dà la soluzione delle (a') che in un campo C′ assai limitato: quello delle funzioni intere

$$\sum \frac{c_n x^n}{n!}$$

in cui è $|c_n| < \frac{m}{r^n}$, $r > |k|$. Ma a questa serie (12) non è applicabile la teoria esposta nella presente Nota, a meno che non si riduca ancora il campo funzionale, limitandolo a somme di esponenziali di forma particolare.

Chimica. — *Azioni chimiche della luce.* Nota VIII del Socio G. Ciamician e di P. Silber.

Le esperienze che descriveremo brevemente nella presente comunicazione, fanno seguito a quelle di cui trattano le Note III e VI [1] di questa serie di lavori. Noi ci eravamo proposti con queste nuove ricerche di allargare ed approfondire possibilmente lo studio dell'azione degli alcooli della serie grassa sul nitrobenzolo e di studiare ulteriormente il contegno del nitrobenzolo con le aldeidi aromatiche. Questa Nota si divide però in due parti in relazione ai due problemi ora indicati.

Nitrobenzolo ed alcooli della serie grassa.

È noto che per azione della luce il nitrobenzolo viene ridotto dall'alcool ad anilina e che per un ulteriore processo di condensazione, oltre a questa base si forma anche la chinaldina.

Questi però non sono i soli prodotti della reazione e nella nostra III Nota suindicata abbiamo accennato che altri ancora se ne rinvengono, ma soltanto in piccola quantità. Da qui la opportunità di ripetere su più larga scala la ricerca, la quale oltre che approfondita doveva pure essere allargata: allargata però soltanto nel senso di studiare il contegno di altri alcooli, perchè pochi composti nitrici si mostrarono adatti ad essere ridotti dall'alcool e, come avevamo trovato già allora, oltre al nitrobenzolo soltanto i nitrotoluoli.

Gli alcooli da noi ora sperimentati furono il metilico, l'etilico, il propilico e l'isoamilico ordinario. Di questi il primo, il metilico, non ha quasi nessun effetto, gli altri invece dettero i seguenti rendimenti, che non sono tra di loro essenzialmente diversi. Riferendole a 100 gr. di nitrobenzolo, si ebbero approssimativamente le seguenti quantità di basi, dosate allo stato di cloridrato:

coll'alcool metilico	:	0,2 gr.
coll'alcool etilico	:	6,8 »
coll'alcool propilico	:	8,5 »
coll'alcool isoamilico	:	6,6 » .

Oltre a questa parte basica, su cui ritorneremo subito, abbiamo trovato questa volta che v'è pure una parte del prodotto solubile sugli alcali caustici; essa era formata in predominio da materie amorfe e resinose, ma

[1] Questi Rendic., vol. XI, pag. 277 (1° sem. 1902), e vol. XIV, pag. 265 (1° sem. 1905).

conteneva sempre, in tutti i casi, il *p-amidofenolo*. Ciò sta a provare che la riduzione del nitrobenzolo per mezzo degli alcooli procede per gradi e che uno di questi è la fenilidrossilammina, la quale, come è ben noto, si trasforma assai facilmente in p-amidofenolo. Si avrebbe dunque la serie:

$$C_6H_5NO_2 \longrightarrow C_6H_5NHOH \longrightarrow C_6H_5NH_2,$$

nella quale mancherebbe il primo termine, il nitrosobenzolo. La riduzione del nitrobenzolo coll'aldeide benzolica dà in parte analoghi risultati, perchè, come recentemente abbiamo dimostrato [1], si ottengono i derivati benzoilici della fenilidrossilammina e dell'anilina; ma con le aldeidi aromatiche si formano pure l'azossibenzolo e l'o-ossiazobenzolo, i prodotti metamorfici del nitrosobenzolo, che qui mancano affatto. Si può dire però, che per azione della luce, gli alcooli della serie grassa esercitano sul nitrobenzolo una riduzione più energica delle aldeidi aromatiche.

La parte basica del prodotto era coi tre diversi alcooli (che del metilico non si può tener conto) in parte diversa. In tutti e tre i casi predominava l'*anilina*; accanto a questa abbiamo rinvenuto poi rispettivamente le tre basi chinoliniche, cioè: la *chinaldina*, l'*αβ-etilmetilchinolina* e l'*αβ-isobutilisopropilchinolina*, che sono i tre alcaloidi ottenuti a suo tempo da Doebner e von Miller dall'anilina per condensazione con le aldeidi acetica, propionica ed isovalerianica mediante l'acido cloridrico. È assai verosimile il supporre che anche la reazione determinata dalla luce sia della stessa natura; le aldeidi, originatesi in una prima fase del processo, saranno state impiegate in parte nella condensazione chinolinica e forse in parte resinificate. Oltre alle basi ora accennate abbiamo ottenuto in tutti e tre i casi, ma però, pur troppo, sempre in assai esigua quantità, un composto basico della formola $C_6H_7O_2N$, di cui non ci fu possibile determinare la struttura; inoltre, impiegando l'alcool propilico abbiamo accertato che la $\alpha\beta$-etilmetilchinolina, $C_{12}H_{13}N$, era accompagnata da una base contenente una molecola d'acqua in più, della formola $C_{12}H_{15}ON$.

Nitrobenzolo ed alcool metilico. — Come s'è detto, il rendimento in questo caso è quasi trascurabile anche con una insolazione prolungata. Impiegando 200 cc. di nitrobenzolo ed un litro d'alcool metilico, non si ebbero che 0,4 gr. di cloridrati; questo residuo conteneva cloruro ammonico e dava la reazione dell'anilina.

Nitrobenzolo ed alcool etilico. — Vennero esposti in tutto 960 cc. di nitrobenzolo sciolti in 2,4 litri d'alcool al 98 %, dall'aprile-maggio alla fine d'ottobre (1904). Dopo eliminato l'alcool e dal liquido, acidificato con acido cloridrico, con vapore acqueo, il nitrobenzolo, abbiamo estratto con etere la soluzione acida. L'estratto etereo bruno e vischioso, d'odore indo-

[1] Vedi la citata Nota VII, pag. 265 e seg.

lico, era insufficiente per un'ulteriore ricerca (2 gr.). La detta soluzione acquosa, liberata da quanto poteva cedere all'etere, venne resa alcalina con potassa e distillata nuovamente con vapore. Passarono così le basi di cui diremo più avanti.

Il liquido rimasto indietro, era colorato in bruno e conteneva in sospensione alquanta resina, da cui si filtrò; saturandolo con anidride carbonica si ebbe un notevole precipitato amorfo, solubile nell'etere. Il prodotto nero e catramoso, così ottenuto, lasciato in contatto con poco etere, cristallizza in parte ed i cristalli, meno solubili in questo solvente, possono così essere facilmente separati dalla resina. Essi furono tosto riconosciuti per il *p-amidofenolo*; per accertarne con sicurezza l'identità, l'abbiamo trasformato, seguendo l'esempio di R. Meyer ed J. Schäfer (1), nel *composto dibenzoilico*, per trattamento con cloruro di benzoile in soluzione alcalina. Il detto composto cristallizza dall'alcool in sottilissimi aghi bianchi, che riempiono tutto il liquido. Essi fondevano a 235°, Börnstein (2) dà il punto di fusione 234°, ed avevano la composizione corrispondente alla formola:

$$C_6H_4(O.COC_6H_5)NH.COC_6H_5.$$

La parte amorfa e resinosa, che accompagnava il p-amidofenolo, dette un picrato pure amorfo di colore giallastro, ma non ci fu possibile ottenere da questo un prodotto bene definito.

Dopo ciò ci siamo rivolti allo studio delle basi, per andare in traccia di quei corpi che potevano accompagnare in piccola quantità l'anilina e la chinaldina. Tutta la parte basica, passata col vapore acqueo, pesava allo stato di cloridrato 61 gr. Essa venne trattata con cloruro platinico, per ottenere una prima separazione del cloroplatinato poco solubile da quelli più solubili. Il precipitato abbondante, così ottenuto, risultò formato esclusivamente dal cloroplatinato di chinaldina. Per la sua limitata solubilità, l'abbiamo trasformato in picrato, onde poter sottoporre questo ad un esauriente processo di cristallizzazione frazionata dall'alcool, e così accertare l'eventuale presenza di qualche altro alcaloide; tutte le frazioni si mostrarono però identichè, dal punto di fusione 194°, che corrisponde sufficientemente a quello 191°, dato dagli autori (3) pel *picrato di chinaldina*.

Le basi che non precipitarono col cloruro platinico e che erano formate quasi esclusivamente dall'*anilina*, vennero poste in libertà e, seguendo il metodo di separazione praticato l'altra volta (4), trasformate in derivati acetilici per ebollizione con anidride acetica. Il prodotto venne quindi sotto-

(1) Berichte, vol. 27, pag. 3358. Vedi anche Ladenburg, ibid., 9, 1529.
(2) Ibid., vol. 29, pag. 1484.
(3) Vedi Beilstein, vol. IV, pag. 308.
(4) Vedi la III Nota, pag. 278.

posto ad un sistematico processo di cristallizzazione frazionata dall'acqua bollente, separando sempre le prime parti, che si depositavano per raffreddamento, dal resto dell'*acetanilide*, che rimaneva in gran copia nelle acque madri. Riuscimmo così, anche questa volta, ad ottenere una sostanza cristallizzata in bellissimi aghi lunghi, poco solubili nell'acqua, che fondevano a 178-179°. Il prodotto avuto allora fondeva a 175°. Questo composto è il *derivato acetilico* della base $C_6H_7O_2N$, già menzionata più avanti ed ha la formola:

$$C_6H_6O_2N \,.\, COCH_3 \,.$$

Da questo abbiamo ottenuto, per svaporamento con acido cloridrico, il cloridrato della base e poi, per trattamento con potassa, la base libera stessa, che cristallizza dall'etere petrolico in grosse lamelle prive di colore, dal punto di fusione 70-71°. L'analisi ne confermò la formola:

$$C_6H_7O_2N \,.$$

Essa è poco solubile nell'acqua, a cui non comunica reazione alcalina e, massime a caldo, manifesta un odore simile a quello dell'anilina, ma alquanto più pungente. Riduce appena il liquore di Fehling. La sua soluzione cloridrica riduce invece subito il cloruro d'oro; col cloruro platinico, si ottiene un precipitato pure abbondante, che annerisce col riscaldamento. Coll'acido picrico, dà un picrato, che cristallizza in aghi gialli, fusibili a 185°.

Ne abbiamo preparato anche il *derivato benzoilico*, per trattamento della base con cloruro di benzoile in presenza di potassa. Cristallizzato dall'alcool metilico, si presenta in tavole rombiche, insolubili nell'etere, che fondono a 192°, della formola:

$$C_6H_6O_2N \,.\, COC_6H_5 \,.$$

Tutti questi prodotti cristallizzano con la massima facilità e sono in genere poco solubili negli ordinari solventi. Per queste loro così favorevoli proprietà abbiamo potuto, malgrado la estrema esiguità di materia, accertare con sicurezza almeno la formola empirica di questo interessante alcaloide. Pur troppo la sua quantità non fu sufficiente per determinarne anche la struttura e possiamo dire soltanto, che esso sembra poter dare un composto diazoico, il quale per scomposizione darebbe un prodotto d'odore fenico e chinonico. Dalle ricerche che abbiamo fatto, sembra che questo composto non sia stato ancora descritto e speriamo che noi od altri lo possa incontrare in quantità più abbondante per poterne determinare la costituzione. La base proveniva certamente dal nitrobenzolo da noi impiegato (Kahlbaum), ma non è forse da escludersi che potesse derivare da qualche sostanza estranea che lo accompagnava; anzi noi, supponendo la presenza di qualche corpo tiofenico, abbiamo fatto la prova dello zolfo con sodio e nitroprussiato sodico, ma con esito negativo.

Nitrobenzolo ed alcool propilico. — La reazione che la luce determina fra questa coppia di sostanze, corrisponde perfettamente a quella ora descritta che ha luogo coll'alcool etilico; c'è in più soltanto questo, che la base chinolinica, la metiletilchinolina, è accompagnata da un'alcaloide che contiene una molecola d'acqua in più, dalla formola $C_{12}H_{15}ON$. Per accertare bene questo fatto abbiamo eseguito due diverse esperienze, che descriveremo distintamente.

Nella prima, abbiamo esposto al sole per circa 9 mesi 100 cc. di nitrobenzolo, sciolti in 500 cc. d'alcool propilico. Il trattamento fu il consueto e si ebbero 7,5 gr. di basi allo stato di cloridrato. Queste vennero separate mediante il cloruro di platino. Il precipitato cristallizzato frazionatamente dall'acido cloridrico diluito, potè essere scisso in due porzioni. Quella meno solubile aveva la composizione del *cloroplatinato di αβ-etilmetilchinolina.* Lo si ebbe anidro come indicano Doebner e von Miller (1) (in collaborazione con Kugler), cioè senza le due molecole d'acqua di cristallizzazione osservate da Niementowski ed Orzechowski (2). Fondeva con annerimento a 249°. La parte più solubile, dette dopo parecchie cristallizzazioni, un prodotto formato da aghi giallo-bruni, dal punto di fusione 219°. La sua composizione corrispondeva alla formola

$$(C_{12}H_{15}ON)_2 . H_2PtCl_6 .$$

Che la molecola d'acqua in più contenuta in questo sale rispetto al precedente, non fosse di un semplice idrato, lo dimostrò anzitutto il fatto che non può essere eliminata per riscaldamento e poi, come si vedrà, l'esame del picrato.

Le basi che non precipitarono col cloruro platinico dalla soluzione dei cloridrati greggi, furono trattate nel modo descritto precedentemente. Anche qui riscontrammo che erano formate prevalentemente dall'anilina, con tracce della base $C_6H_7O_2N$. Si ebbero di quest'ultima 0,2 gr. del derivato acetilico.

Nella seconda prova abbiamo variato il rapporto fra il nitrobenzolo e l'alcool propilico, impiegando 200 cc. del primo e 400 cc. del secondo; la durata dell'esposizione fu di circa un anno. Il miscuglio greggio dei cloridrati fu di 18 gr. In questa seconda esperienza abbiamo esaminato anche la parte del prodotto solubile nella potassa, che conteneva il p-amidofenolo. Per un accidente essa andò disgraziatamente perduta, ma possiamo affermare che essa era della stessa natura di quella descritta per l'alcool etilico.

I suddetti cloridrati vennero anche qui trattati con cloruro di platino, ma il precipitato ottenuto trasformato questa volta in picrati. Con una sistematica cristallizzazione dall'alcool ordinario e poi dal metilico, ottenemmo

(1) Berichte, vol. 17, pag. 1714.
(2) Berichte, vol. 28, pag. 2815.

due distinti prodotti. Quello meno solubile in tutti e due i solventi si dimostrò identico al *picrato dell'αβ-etilmetilchinolina*, $C_{12}H_{13}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Fondeva a 195°. Siccome nella letteratura non c'è quest'ultima indicazione, abbiamo fatto ripetere da un laureando la condensazione di Doebner e von Miler [1], anilina ed aldeide propionica con acido cloridrico, ed abbiamo potuto convincerci dell'identità della nostra base colla detta αβ-etilmetilchinolina. Il picrato più solubile cristallizzava dall'alcool metilico in tavole rombiche e fondeva a 182-183°. Questo sale aveva la composizione

$$C_{12}H_{15}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$$

e corrispondeva, come si vede, al cloroplatinato sopramenzionato. Da questo sale abbiamo liberato la base: un olio d'odore chinolinico alquanto pungente. La sua quantità non era però sufficiente per uno studio esauriente; salificata con acido cloridrico dette con cloruro platinico il cloroplatinato fusibile a 219°, già descritto. Con acido nitroso, il cloridrato non dà una nitrosammina e però è probabile che la base sia terziaria. Sulla sua costituzione, naturalmente, nulla possiamo dire, non è improbabile però che questo alcaloide, che crediamo non sia stato finora descritto, rappresenti un termine intermedio nella condensazione che conduce alla metiletilchinolina.

Per ultimo diremo che anche in questa seconda prova, nella soluzione dei cloridrati greggi, da cui vennero separate col cloruro di platino le basi ora descritte, erano contenute l'anilina e la base $C_6H_7O_2N$. Quest'ultima sempre soltanto in tracce, 0,3 gr. del suo derivato acetilico dal punto di fusione 178-179°.

Nitrobenzolo ed alcool isoamilico. — Il contegno di queste due sostanze alla luce corrisponde così perfettamente a quello delle altre fin qui descritte, che potremo essere brevissimi. Al sole vennero esposti 300 cc. di nitrobenzolo, sciolti in 600 cc. di alcool amilico ordinario, per un anno intero. Abbiamo, come nel caso dell'alcool etilico, separate prima le basi, i di cui cloridrati greggi pesavano 19,8 gr., e poi esaminata la parte del prodotto solubile nella potassa. Questa era formata precipuamente da materie amorfe e conteneva il *p-amidofenolo*, che fu riconosciuto allo stato di composto debenzoilico, dal punto di fusione 234°.

La parte basica subì del pari il solito trattamento: precipitazione con cloruro platinico e successiva trasformazione dei cloroplatinati insolubili, in picrati. Questi vennero cristallizzati frazionatamente dall'alcool e si ebbe così una parte prevalente, dal punto di fusione 182-183° ed una assai esigua, che fondeva fra 165 e 169°. Quest'ultima non era sufficiente per un ulteriore esame. La prima, 182-183°, formata da larghe squame gialle, aveva la composizione del *picrato della αβ-isobutilisopropilchinolina*

$$C_{16}H_{21} \cdot N \cdot C_6H_3O_7N_3 .$$

[1] Ibid. 17, 1714.

Dal picrato si passò, attraverso alla base libera, al *cloroplatinato*; questo si presentò in tavolette ranciate dal punto di fusione 219° e della corrispondente formola

$$(C_{16}H_{21}N)_2 \cdot H_2 Pt Cl_6 .$$

Disgraziatamente nella letteratura non si trovano i punti di fusione di questi due sali, ma non c'è ragione di dubitare che la nostra base sia identica con quella che Doebner e von Miller ottennero dall'anilina e dall'aldeide isovalerianica.

Anche coll'alcool amilico, la soluzione, da cui venne separata la base chinolinica ora menzionata, conteneva rilevanti quantità di anilina e piccole della base $C_6H_7O_2N$. Dal suo derivato acetilico ne ottenemmo questa volta 1 gr.

Nitrobenzolo ed aldeidi aromatiche.

Nella nostra ultima, VII, Nota, abbiamo fatto vedere come per azione della luce, il nitrobenzolo venga ridotto dall'aldeide benzoica in modo corrispondente alla serie completa:

$$C_6H_5NO_2 \longrightarrow C_6H_5NO \longrightarrow C_6H_5NHOH \longrightarrow C_6H_5NH_2 ,$$

mentre l'aldeide si ossida ad acido benzoico. Ma, come facilmente si comprende, questi non sono i prodotti che realmente si ottengono; si formano invece sostanze che stanno con quelli in immediata relazione.

Il nitrosobenzolo, come risulta dalle nostre osservazioni sull'acido nitrosobenzoico (1) e segnatamente da quelle di Bamberger (2), dà origine facilmente all'azossibenzolo, il quale, come trovò recentemente H. M. Knipscheer (3), passa per azione della luce al suo isomero l'o-ossiazobenzolo,

$$2\,C_6H_5NO \longrightarrow C_6H_5 \cdot \underset{\underset{O}{\diagup\diagdown}}{N - N} \cdot C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_4OH .$$

La fenilidrossilammina è rappresentata in prima linea dal suo derivato dibenzoilico ed in minore quantità da quello monobenzoilico, ma poi anche dal dibenzoil-p-amidofenolo e dal benzoil-o-amidofenolo,

$$C_6H_5N(O \cdot COC_6H_5)\,(COC_6H_5) ,\ C_6H_5N(OH)\,(COC_6H_5)$$
$$\text{e}\ C_6H_4(O \cdot COC_6H_5)\,NH\,(COC_6H_5) ,\ C_6H_4(OH)\,NH \cdot COC_6H_5 .$$

Finalmente l'anilina dalla benzanilide, $C_6H_5NH \cdot COC_6H_5$.

(1) Vedi la Nota III. Questi Rendiconti, vol. XI, pag. 281 (1° sem. 1902).
(2) Berichte, vol. 35, pag. 1606 ed anche ibid., 33, 1939.
(3) Centralblatt 1903, I, pag. 1082.

Il nostro ulteriore còmpito era però quello di vedere in che limiti questa reazione poteva essere allargata; se cioè le altre aldeidi aromatiche erano in grado di produrre analoghi effetti. Il risultato delle nostre esperienze fu questo: che all'infuori dell'aldeide anisica, le altre aldeidi da noi sperimentate non dettero risultati soddisfacenti; la reazione avviene in modo così limitato, che la ricerca dei prodotti formatisi non è più conveniente. Noi abbiamo, oltre l'*anisica*, di cui diremo più particolarmente più avanti, impiegato le *aldeidi vanillica*, *piperonilica*, *salicilica* e *cinnamica*, ma oltre i *rispettivi acidi*, non abbiamo ottenuto in quantità sufficiente, nè in modo conveniente altre sostanze. Queste ultime erano rappresentate da resine. Il *furfurolo* ci dette il peggiore resultato, perchè non ottenemmo che tracce di materie acide. Diremo ancora che, come era da prevedersi, i chetoni sono senza effetto sul nitrobenzolo; tanto l'*acetone*, che l'*acetofenone* lo lasciano completamente inalterato.

Aldeide anisica. — Fra tutte le aldeidi aromatiche da noi sperimentate, quella che più si accosta alla benzoica pel suo contegno col nitrobenzolo alla luce, è l'aldeide anisica e tanto che i prodotti ottenuti nelle due reazioni si corrispondono perfettamente. Anzi, avendo noi questa volta impiegato quantità minori di materia prima, non abbiamo potuto separare che i prodotti principali della reazione, i quali però vennero così a designarsi in modo più evidente. Essi furono oltre all'*acido anisico*, la *dianisoilfenilidrossilammina*, $C_6H_5N(O \cdot COC_6H_4 \cdot OCH_3)(COC_6H_4 \cdot OCH_3)$, l'*anisoilanilide*, $C_6H_5NH \cdot (COC_6H_4 \cdot OCH_3)$ e poi i due composti azoici provenienti dal nitrosobenzolo, cioè l'*azossibenzolo* e l'*o-ossiazobenzolo*.

Noi abbiamo esposto al sole in due differenti esperienze complessivamente 600 gr. del miscuglio, formato da parti uguali di nitrobenzolo ed aldeide anisica. La via da noi seguita nella ricerca, corrisponde assai da vicino a quella descritta ultimamente per l'aldeide benzoica e però potremo essere assai più brevi. I tubi dopo l'insolazione contenevano un liquido rossobruno scuro, in cui erano sospesi in notevole quantità i cristalli dell'acido anisico. L'intero prodotto venne distillato in corrente di vapore acqueo per eliminare la parte inalterata delle due sostanze prime. Il residuo col raffreddamento si rapprende in massa, per la cristallizzazione dell'acido anisico e perchè anche la parte oleosa, rimasta indisciolta in fondo al pallone, si solidifica. Il tutto venne agitato con etere e la soluzione eterea lavata ripetutamente con carbonato sodico per togliere l'*acido anisico*, che fu riottenuto poi dalla soluzione alcalina per acidificazione. La parte rimasta disciolta nell'etere, si presentò, dopo eliminato il solvente, quale massa precipuamente amorfa quasi nera, contenente alquanti cristalli giallastri. Venne seccata nel vuoto sull'acido solforico.

Nelle due esperienze eseguite con esposizioni di diversa durata, si ebbero i seguenti resultati, riferiti a 100 gr. di ciascuno dei due componenti.

Durata dell'esposizione	acido anisico	le altre sostanze
4 ½ mesi	9 gr.	10 gr.
18 mesi	17,2 »	15 »

Comparando questo specchietto con quello pubblicato nella nostra ultima Nota, che riguarda la benzaldeide, si vede che i rendimenti sono presso a poco della stessa entità. Così ad es. per la massima esposizione d'allora (23 mesi) si ebbe, riferendo i rendimenti a 200 gr. di miscuglio di nitrobenzolo e benzaldeide, 16,4 gr. d'acido benzoico e 15 gr. delle altre sostanze.

L'ulteriore separazione dei prodotti venne fatta anche questa volta per mezzo dell'etere petrolico. La parte meno solubile, che resta indietro nell'esaurimento della massa greggia con questo solvente, venne trattata con etere. Questo ne scioglie una porzione, di cui diremo più avanti, e lascia indietro un residuo brunastro, che potè essere purificato dal benzolo. Così facendo, ottenemmo pagliette argentine, dal punto di fusione 171°, che si dimostrarono identiche all'*anisoilanilide*, $C_6H_5NH(COC_6H_4 \cdot OCH_3)$. Il nostro prodotto corrispondeva in tutto alla descrizione che ne danno gli autori [1]; il punto di fusione indicato dal Lossen è di 169°,5.

Separata l'anisoilanilide dalle sostanze più solubili nell'etere, si passò all'esame di queste ultime, ma la particolareggiata descrizione del processo seguito, che sarà a suo tempo riportato per esteso nella Gazzetta chimica, ci condurrebbe oltre ai limiti segnati a questa Nota. Siccome però il lungo e paziente lavoro di separazione non può essere riassunto brevemente, così qui diremo soltanto, che, oltre all'anisoilanilide e ad una sostanza fusibile a 184°, riscontrata in assai piccola quantità, questa frazione conteneva ancora un composto della formola empirica $C_{22}H_{19}O_5N$, che sarebbe quella della *dianisoilfenilidrossilammina*:

$$C_6H_5N(O \cdot COC_6H_4 \cdot OCH_3)\ (COC_6H_4 \cdot OCH_3).$$

Questa sostanza, che cristallizza dall'alcool metilico in prismi privi di colore, fusibili a 150°, non crediamo sia stata descritta fin'ora, ma per la sua composizione e per l'analogia colla dibenzoilfenilidrossilammina, che similmente si ottiene colla benzaldeide, apparisce assai probabile che essa abbia realmente la costituzione che noi le attribuiamo.

La parte del prodotto greggio, che a caldo si scioglieva nell'etere petrolico, venne scissa in due ulteriori porzioni. Quella che si separava tosto

[1] Vedi Beilstein, II vol., pag. 1530; Lossen, Annalen der Chemie, vol. 175, pag. 292; Haller, Compt. Rend. vol. 121, pag. 189.

per raffreddamento, andò per un piccolo incendio in parte perduta, ma da quanto potemmo salvare, risultò che essa conteneva, assieme a molta materia resinosa, ancora la anisoilanilide ed un composto fusibile a 208°. Quest'ultimo in quantità insufficiente per un ulteriore esame.

Le sostanze, infine, che rimasero, come più solubili nell'etere petrolico, nell'ultima parte del prodotto greggio, erano formate anche qui dai due composti azoici. La loro separazione venne eseguita mediante trattamento coll'acetato di rame in soluzione alcoolica, seguendo l'esempio del Bamberger e potemmo così accertare la presenza, in quasi uguali quantità, del l'*o-ossiazobenzolo*, dal punto di fusione 81-82°, e dell'*azossibenzolo*, dal punto di fusione 35-36°.

Il comportamento del nitrobenzolo con le aldeidi aromatiche alla luce rimane così sufficientemente illustrato e crediamo che non avremo più bisogno di ritornare su questo argomento.

Infine non vogliamo tralasciare di ricordare anche questa volta il dott. Egisto Pavirani, che con molta diligenza prese parte a questi studi.

Botanica. — *Sulla Flora ipogea del Portogallo.* Nota del Socio O. Mattirolo.

Lo studio dei funghi sotterranei finora raccolti in Portogallo e conservati nei Musei locali, studio che ho potuto condurre a termine grazie alla cortesia del sig. Adolfo Federico Moller del R. Istituto botanico dell'antica Università di Coimbra, sarà il primo lavoro indirizzato alla conoscenza della *Flora ipogea* di una delle regioni europee, che, botanicamente, hanno maggiore interesse. Ora, siccome i risultati di queste ricerche (che verranno fra breve fatti di pubblica ragione, nel Bollettino della Società Brotheriana), mi paiono rivestire un interesse non solo sistematico, ma una certa importanza per i fitogeografi, così ho pensato di riassumerli in questa Nota premettendo la indicazione delle specie studiate, tutte ritenute eduli nel Portogallo.

Fra le Tuberacee risultarono le seguenti specie:

1. *Tuber lacunosus* Mattirolo (*Terfezia Gennadii* Chat).
2. *Terfezia Leonis* Tul.
3. *Terfezia Hafizii* Chat.
4. *Terfezia Fanfani* Mattirolo.
5. *Delastreoides oligosperma* Mattirolo (*Terfezia oligosperma* Tul).
6. *Choiromyces Magnusii* Mattirolo (*Terfezia Magnusii* Mattirolo).

Fra le Hymenogastree:

7. *Rhizopogon rubescens* Tul.
8. *Rhizopogon luteolus* Tul.
9. *Rhizopogon provincialis* Tut.

Fra i Discomiceti ipogei:

10. *Hydnocystis Beccari* Mattirolo.

Dal complesso di queste determinazioni e dalle osservazioni fatte, ho potuto trarre le seguenti considerazioni intorno ai caratteri e alla distribuzione areale dei principali funghi ipogei del Portogallo.

Le specie raccolte in Lusitania dimostrano infatti:

I. Che la *Flora sotterranea* del Portogallo si svolge con tutti i caratteri proprî alla vegetazione ipogea che distingue la zona *atlantico-mediterranea.*

II. Che rapporti intimi esistono fra la *Flora ipogea* delle regioni delle Steppe dell'atlante algerino e sahariano, del Marocco, dell'Algeria e della Tunisia, e quella delle varie regioni del Mediterraneo, caratterizzate dalla presenza delle specie a foglie persistenti.

III. Che, sempre in questo ordine di fatti, una equipollenza di forme si osserva fra gli ipogei del Portogallo e quelli della Sardegna e della Sicilia; e ciò in rapporto alle affinità nei caratteri della vegetazione delle piante superiori proprie ai due paesi [1].

IV. Che si ripetono nel Portogallo tutte le forme già note nelle regioni che gli corrispondono per clima e per tipo di vegetazione.

V. Che le specie lusitaniche armonizzano con quelle delle regioni atlantico-mediterranee, sia per la loro forma irregolarmente sferoidale; sia per avere il peridio liscio; sia infine per i colori del peridio stesso in generale chiari, fra l'*albido*, il *violaceo*, il *castaneo* ed il *castaneo badio*; mentre nessuna specie osservata sinora, presenta il tipo di colorazione delle specie principali del settentrione, nelle quali si incontrano tipiche le colorazioni nere o brune ed il peridio generalmente asperato, fortemente odoroso.

VI. Che il tipo delle Terfeziacee si sostituisce nel Portogallo, come nella regione atlantico-mediterranea, al tipo delle vere Tuberacee (gen. *Tuber*) proprio delle regioni settentrionali.

VII. Che l'area di distribuzione delle varie specie è sempre strettamente legata alle condizioni climatiche e fisiche del suolo, le quali determinano la presenza delle varie piante sulle radici delle quali gli ipogei fissano le loro relazioni simbiotiche.

VIII. Che la maggior parte delle Tuberacee *deserticole*, già indicate, dalle Canarie all'Asia centrale, in una zona che va dal 45° al 30° circa di latitudine settentrionale, si incontrano anche nel Portogallo, il quale così ci presenta il paese europeo più ricco in Terfeziacee.

[1] Fra le Tuberacee sinora raccolte in Portogallo, due sole. cioè: *Terfezia Hafizii* Chat e *Delastreoides oligosperma* Mattirolo, non furono indicate ancora per le isole italiane.

Delle 10 specie di funghi sotterranei finora raccolti in Portogallo, risultano:

N. 9, presenti in 15 località della provincia di *Beira*, e fra queste n. 6 nella sola *Beira Baixa*.

N. 5 presenti in località dell'*Alemteio*.

N. 2 in 4 località dell'*Estremadura*.

Mancano dati relativi agli ipogei tanto dell'*Algarvia*, come delle provincie nordiche. Finora nessun ipogeo è stato ancora raccolto nel territorio di *Traz os Montes* e di *Entre Douro et Minho*

Notisi che questi dati statistici danno solo un'idea approssimativa della distribuzione areale delle specie ritenute eduli in Portogallo.

Matematica. — *Sulle focali di Minding*. Nota di A. Del Re, presentata dal Socio F. Siacci.

In aggiunta al teorema di Minding, il Darboux (1) dapprima con l'aiuto del primo dei suoi ellissoidi centrali, e poi il prof. Segre (2) con l'uso di una rappresentazione sui punti dello spazio delle rotazioni finite attorno ad un punto fisso, dimostrarono che le due coniche conosciute sotto il nome di *focali di Minding* sono il luogo di un punto al quale si deve tenere legato un corpo soggetto ad un sistema astatico di forze (3), perchè il corpo stesso sia suscettibile di assumere infinite posizioni di equilibrio. Ora, tenendo presente il modo col quale nella mia recente Nota: *Sulle quattro rotazioni che sovrappongono un triedro trirettangolo* ecc. (Rend. Acc. Napoli, maggio-giugno, 1905) io ho cercate e costruite le quattro posizioni di equilibrio che un corpo siffatto è suscettibile di avere allorchè è legato ad un punto genericamente preso nello spazio, oltre ad arrivare allo stesso risultato in una maniera ovvia e quasi intuitiva, si arriva altresì a costruire le rotazioni che conducono il corpo da una posizione *generale* ad una di quelle infinite posizioni di equilibrio, ed a studiare il modo di distribuzione di queste posizioni fra loro.

(1) *Mémoire sur l'equilibre astatique et sur l'effet que peuvent produire* etc. (Mémoires de la Société des Sciences de Bordeaux, 2e Série, t. II, 1er Cahier). Cfr. pag. 22 e § IX.

(2) *Sull'equilibrio di un corpo rigido soggetto a forze costanti* ecc. (Memorie della Società Italiana delle Scienze, Serie III, t. VI, 1884). Cfr. § III, in fine, prima parte dell'ultimo enunciato.

(3) Io chiamo *astatico* un sistema di forze applicato ad un corpo rigido, quando alle forze del sistema si attribuisce la qualità di essere mobili intorno ai proprii punti di applicazione con conservazione della intensità di ciascuna forza e della reciproca orientazione di tutte.

1. Poichè la ricerca delle quattro posizioni di equilibrio del corpo allorchè questo è legato ad un punto fisso arbitrario O, dipende dalla ricerca del triangolo coniugato comune alla conica centrale ψ di Darboux ed al sistema antipolare Π, nel piano centrale σ del corpo, rispetto al cerchio φ che ha per centro il piede O′ della perpendicolare abbassata da O su σ, e per raggio la distanza $d = OO'$ (cfr. § IV, n. 15, Nota cit.), è evidente che, intorno al punto O saranno possibili infinite posizioni di equilibrio se ψ e Π avranno infiniti triangoli auto-coniugati comuni; vale a dire, detto Γ il sistema polare rispetto a ψ, se il prodotto $\Pi\Gamma$ è un'omologia (necessariamente col centro E, e con l'asse e, in un punto ed una retta che sono polari sia rispetto a Π che rispetto a Γ). Ora, poichè nel prodotto $\Pi\Gamma \equiv \Theta$, i punti O′, C (con C indicando il centro di Γ) sono corrispondenti, la retta O′C passerà pel centro E di Θ; e, d'altra parte, poichè il polo della O′C, sia rispetto a Π che rispetto a Γ è il punto all'infinito di e, ne segue per essere e perpendicolare ad $O'E \equiv O'C$ che CO′ è un asse di Γ. Dunque, la proiezione normale O′ del punto O sul piano centrale σ è un punto di un asse di Γ; vale a dire è O un punto di uno dei due *piani mediani* del corpo, per adoperare una denominazione dovuta al prof. Turazza [1].

2. Per vedere quale è il luogo dei punti O che rispondono al problema, diciamo

$$\mu^2x^2 + \lambda^2y^2 + \lambda^2\mu^2 = 0 \tag{1}$$

l'equazione della conica centrale di Darboux riferita ai suoi assi; le equazioni di tutte le coniche col centro in un asse di Γ, i cui sistemi polari hanno per prodotto con Γ un'omologia, sono quelle dell'una e dell'altra delle due forme

$$\mu^2x^2 + \lambda^2y^2 + \lambda^2\mu^2 - k(y-m)^2 = 0 \tag{2}$$

$$\mu^2x^2 + \lambda^2y^2 + \lambda^2\mu^2 - k(x-m)^2 = 0\,, \tag{3}$$

ove k è un parametro che varia da una conica all'altra, e corrispondentemente è $y - m = 0$, o $x - m = 0$ l'equazione dell'asse dell'omologia prodotto. Perchè la (2) rappresenti un cerchio, si deve avere:

$$\mu^2 = \lambda^2 - k\,, \quad \text{d'onde} \quad k = \lambda^2 - \mu^2 \tag{4}$$

ed, analogamente, perchè sia un cerchio la (3) si deve avere:

$$\mu^2 - k = \lambda^2\,, \quad \text{d'onde} \quad k = \mu^2 - \lambda^2. \tag{5}$$

Nel primo caso, l'ordinata $CO' = \eta$ del centro del cerchio rappresentato dalla (2) ed il raggio $i\zeta$ $(i = \sqrt{-1})$ sono rispettivamente dati dalle formole

$$\eta = -\frac{k}{\mu^2}m\,, \quad -\zeta^2 = \eta^2 - \lambda^2 + \frac{k}{\mu^2}m^2 = \eta^2 - \lambda^2 - \eta m\,;$$

[1] *Elementi di statica.* Parte prima, pag. 59, cap. V. Padova, 1872. Le focali di Minding sono chiamate dal Turazza *coniche mediane.*

per cui, eliminando m, si ha fra η e ζ la relazione

$$\frac{\eta^2}{\lambda^2 - \mu^2} + \frac{\zeta^2}{\lambda^2} - 1 = 0. \tag{6}$$

Nel secondo caso, l'ordinata $CO' = \xi$ del centro del cerchio rappresentato dalla (3) ed il raggio $i\zeta$ $(i = \sqrt{-1})$, sono, rispettivamente, dati dalle formole

$$\xi = -\frac{k}{\lambda^2} m \ , \ -\zeta^2 = \xi^2 - \mu^2 + \frac{k}{\lambda^2} m^2 = \xi^2 - \mu^2 - \xi m \ ;$$

per cui, eliminando m, si ha fra ξ e ζ la relazione

$$\frac{\xi^2}{\mu^2 - \lambda^2} + \frac{\zeta^2}{\mu^2} - 1 = 0. \tag{7}$$

Conducendo i due piani mediani α, β (supp. che α passi per λ, e quindi β per μ), rispetto alla retta $\alpha\beta$ debitamente orientata, come asse delle z, ed agli assi delle x e delle y, sono $(0, \eta, \zeta)$ le coordinate di O nel primo caso, e (ξ, O, ζ) le coordinate di O nel secondo. Il punto O appartiene dunque alla conica (6) o alla conica (7); le quali sono, evidentemente, l'una ellisse, l'altra iperbole mutuamente focali e focali entrambe alla conica centrale: sono appunto le *focali di Minding*.

3. Per vedere ora come sono distribuite intorno ad un punto O dell'una, o dell'altra, delle due focali, le varie posizioni di equilibrio del corpo, e come si passa a queste da una posizione generica del corpo stesso, conservando le notazioni precedenti, si dicano E ed e rispettivamente il centro e l'asse dell'omologia $\Theta = \Pi\Gamma$ relativa alla posizione scelta del punto O; indi, per mezzo della omografia Ω definita come nel n. 15 della mia citata Nota *Sulle quattro rotazioni* ecc. si cerchino gli elementi E', e' corrispondenti di E, e.

Ad ogni triangolo auto-coniugato comune EF_iG_i rispetto ai sistemi polari Π, Γ, epperò tale che il triedro $O(EF_iG_i)$ è trirettangolo, corrisponde in Ω un triangolo $E'F_i'G_i'$ auto-coniugato rispetto a Π, epperò tale che è pure trirettangolo il triedro $O(E'F'_iG'_i)$ e sono di esso uno spigolo e la faccia opposta la retta OE' ed il piano Oe'. Per mezzo di quattro rotazioni $\Omega_1, \ldots \Omega_4$ individuate come al n. 1 della suddetta Nota (cfr. pure il n. 14), si porta il triedro $O(EF_iG_i)$ sul triedro $O(E'F'_iG'_i)$ e le quattro corrispondenti posizioni che assume il corpo cui si suppone attaccato il triedro mobile, sono posizioni di equilibrio. Diciamo $S_1, \ldots S_4$ queste posizioni, e rammentiamo che da una di esse si passa alle altre tre facendo seguire quella prima dalle rotazioni di 180° (E'), (F'_i), (G'_i) intorno ad OE', OF'_i, OG'_i.

Se al triangolo EF_iG_i si dà un'altra posizione EF_kG_k, e si dice $E'F'_kG'_k$ la posizione corrispondente di $E'F'_iG'_i$, altre 4 rotazioni $\Sigma_1, \ldots, \Sigma_4$ condur-

ranno il corpo in altre 4 posizioni di equilibrio $\mathfrak{S}_1, \ldots, \mathfrak{S}_4$, e pure queste sono tali che da una di esse si deducono le altre tre facendo seguire quella prima dalle rotazioni di 180° intorno ad OE', OF'_k, OG'_k.

Vogliamo ora vedere in qual modo si può passare dalle $\mathfrak{S}_1, \ldots, \mathfrak{S}_4$ alle $S_1, \ldots, S_4$. Si dica $E'F''_iG''_i$ il triangolo che corrisponde in Σ_h al triangolo OE_iF_i [1] cioè sia $O(E'F''_iG''_i)$ il triedro sul quale si dispone $O(EF_iG_i)$ dopo della rotazione Σ_h; si potrà allora condurre il triedro $O(E'F''_iG''_i)$ sul triedro $O(E'F'_iG'_i)$ per mezzo di quattro rotazioni $\mathcal{K}_1, \ldots, \mathcal{K}_4$; due delle quali $\mathcal{K}_1, \mathcal{K}_2$ lasciano invariato OE' in posizione e verso, e le altre due sovrappongono OE' a se stesso cambiando un verso nell'opposto (cfr. n. 1 e n. 11 della cit. Nota). Le $\mathcal{K}_1, \mathcal{K}_2$ hanno, così, per asse OE', mentre le altre due sono rotazioni di 180° con gli assi nel piano Oe'. Coi prodotti di Σ_h per le $\mathcal{K}$, i quali prodotti sono pure rotazioni, si porta il triedro $O(EF_iG_i)$ sul triedro $O(E'F'_iG'_i)$, cioè si porta il corpo dalla posizione attuale nelle posizioni di equilibrio $S_1, \ldots, S_4$. Si può dunque scrivere

$$\Omega_1 \equiv \Sigma_h\mathcal{K}_1 \ , \ \Omega_2 \equiv \Sigma_h\mathcal{K}_2 \ , \ \Omega_3 \equiv \Sigma_h\mathcal{K}_3 \ , \ \Omega_4 \equiv \Sigma_h\mathcal{K}_4 \ ,$$

e concluderne che $\mathcal{K}_1, \ldots, \mathcal{K}_4$ portano il corpo dalla posizione di equilibrio $\mathfrak{S}_h$ alle posizioni $S_1, \ldots, S_4$.

Gli angoli delle $\mathcal{K}_1, \mathcal{K}_2$ differiscono di 180°, sicchè detto θ quello di $\mathcal{K}_1$, è $\theta + 180°$ quello di $\mathcal{K}_2$. Scegliendo convenientemente il triangolo EF_kG_k si può fare in modo che θ diventi piccolo come si vuole, o che l'asse di una delle rotazioni $\mathcal{K}_3, \mathcal{K}_4$ diventi una retta arbitraria del piano Oe'. Ne concludiamo che le posizioni di equilibrio del corpo intorno al punto O si distribuiscono per quaterne in modo che, mentre da una posizione di una stessa quaterna si passa alle altre tre facendo rotare il corpo di 180° intorno agli spigoli di un triedro trirettangolo di cui OE' è uno spigolo fisso, da una posizione di una determinata quaterna si passa sempre ad un'altra di un'altra quaterna facendo rotare il corpo di un angolo arbitrario attorno ad OE', o pure di un angolo di 180° intorno ad una retta del piano Oe'. In altri termini, *i soli spostamenti capaci di condurre il corpo da una posizione di equilibrio, intorno ad* O, *ad una posizione pure di equilibrio sono le rotazioni di qualunque angolo attorno ad* OE', *e le rotazioni di 180° attorno alle rette del piano* OE'; *epperò, una posizione qualunque di equilibrio del corpo, intorno ad* O, *è posizione d'equilibrio indifferente soltanto per le rotazioni intorno ad* OE'. Queste conclusioni ed il fatto che i ragionamenti precedenti sono indipendenti dall'essere O sull'una o sull'altra delle due focali, mostrano in qual senso la seconda parte dell'enunciato dato dal prof. Segre, relativamente a questa questione, dovrebbe essere rettificata.

[1] Con Σ_h è qui intesa, come nella Nota cit. cui ci siamo riferiti, tanto la rotazione nello spazio, quanto la sua immagine prospettica.

Zoologia. — *Ancora della degenerazione senile negli Infusorî.* Nota di Paolo Enriques, presentata dal Socio Emery.

Questa Nota, che fa seguito a quella pubblicata nel fascicolo precedente [1], si occupa dell'allevamento della Stylonichia pustulata e della Vorticella nebulifera.

Stylonichia pustulata. — L'allevamento di questa specie mi ha servito per la ricerca delle forme degenerative che il Maupas ha descritto col nome di degenerazione senile. Secondo ciò che già dissi nella prima Nota già citata, forme degenerative si incontrano in culture nelle quali non siano state prese misure di precauzione onde evitare lo sviluppo eccessivo di batterî. Secondo il Maupas i punti essenziali della degenerazione nella Stylonichia pustulata sono i seguenti: diminuzione di volume fino a 110-135 micron come primo fenomeno; il nucleo tende a frammentarsi (non mai più di 4 pezzi); il micronucleo dapprima si divide in pezzi, poi questi spariscono completamente, ed in queste condizioni si possono ancora osservare molte divisioni cellulari. In un secondo periodo, fenomeni più gravi si compiono: l'infusorio perde la facoltà di accrescersi e di riprodursi, non mangia più; diminuzione di volume fino a 70-90 micron. Le membranelle frontali spariscono completamente e dell'arco vibratile buccale non restano che le ultime membranelle vicine alla bocca. Con tale perdita, sparisce anche il vortice prodotto dalle vibrazioni di tali parti, e che conduceva normalmente gli alimenti dentro alla bocca. Nell'ultimo stadio, anche i cirri ventrali spariscono. I frammenti nucleari si conservano fino all'ultimo. Questi fenomeni contraddicono in maniera stridente con quelli che l'A. stesso descrive per la Stylonichia mytilus. In questa specie il micronucleo risolto in pezzi si conserva fino all'ultimo, il macronucleo invece non esiste più in un individuo disegnato dall'A., il quale, secondo la descrizione, ha sofferto poco nella organizzazione generale.

Le forme degenerative da me osservate, e di cui ho disegnato due esempî, assomigliano perfettamente a quelle del Maupas, per ciò che si riferisce alla sparizione delle membranelle frontali e dei cirri. Il macronucleo diviso in pezzi lo ho spesso osservato. Quanto al micronucleo, le cose sono un po' incerte, ossia, qualche volta ne ho trovati uno o due anche in forme molto degenerate, altre volte non mi è riuscito vederne anche in individui che erano meno modificati. Una tale irregolarità di comportamento non è punto in contraddizione con ciò che dice il Maupas, giacchè non è punto verosimile che le due specie di Stylonichia da lui studiate differiscano nettamente in un carat-

[1] V. pag. 351.

tere così fondamentale com'è quello della sparizione del micronucleo; tanto più che è affatto inverosimile essa avvenga nella pustulata tanto per tempo, senza che la scissione venga impedita; già il Calkins si è mostrato scettico di fronte a simile affermazione, ed io mi unisco a lui completamente in ciò. Ugualmente non credo affatto che possa del tutto sparire il macronucleo nella Stylonichia mytilus, senza che l'organizzazione generale ne soffra, come sarebbe il caso per la figura succitata. Evidentemente qua vi è qualche errore di osservazione. D'altra parte non è sempre con grande sicurezza che si può

Fig. 1. — Stylonichia postulata che incomincia a degenerare; le ciglia ecc., normali, non sono rappresentate × circa 500.

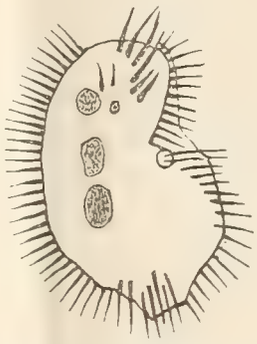


Fig. 2. — Stylonichia postulata in degenerazione avanzata × circa 500.

riconoscere quale è macro e quale è micronucleo, in individui nei quali il macro si divide in piccoli pezzi. Ma concludendo, ciò che vi è di sicuramente accettabile nelle descrizioni del Maupas, quanto alle modificazioni nucleari, cioè spezzettamento del macronucleo, e difficoltà di osservare il micronucleo, questi fatti li ho constatati io pure.

Le osservazioni qui accennate, sono state fatte sopra individui allevati per pochissimi giorni nei piccoli vetri di cultura, senza rinnovare la goccia di liquido, ma soltanto aggiungendo ad essa di quando in quando piccolissima quantità di infuso con batterî e flagellati; derivavano queste Stylonichie da un individuo, solo allora isolato, preso da un'acqua stagnante. La tecnica della fissazione e colorazione è stata la stessa di quella usata e descritta dal Maupas (sublimato; verde di metile). Di fronte a queste culture con fenomeni degenerativi, ne ho fatte altre con discendenti dallo stesso individuo, ma trattate diversamente, ossia come le culture di Glaucoma; ho contato fino alla centesima generazione per scissione, senza osservare fenomeni degenerativi.

Posso dunque ormai affermare con sicurezza che la degenerazione degli Infusorî osservata dal Maupas e da altri, non è affatto una degenerazione senile, ma una degenerazione prodotta da agenti nocivi esterni, specialmente

dai batterî; nessun fatto dunque nega la possibilità che gli Infusorî si possano moltiplicare in eterno per scissione, senza coniugazioni; il problema però non si può risolvere con sicurezza in senso affermativo — ciò è evidente — perchè di fronte all'infinito le nostre osservazioni, per quanto lunghe, saranno sempre insufficienti.

Vorticella nebulifera. — Nell'allevamento delle Vorticelle, le difficoltà sono immensamente maggiori di quelle che si incontrano per gli altri Infusorî; anzi, non sono arrivato ancora a sormontarle completamente. Le Vorticelle, stando fisse, hanno bisogno di un ambiente molto più ricco di alimento, e quindi molto più facile ad alterarsi, giacchè l'alimento è sempre costituito da altri organismi che possono inquinare l'acqua, se si sviluppano in misura eccessiva. Quando una Vorticella è posta su un vetrino, ed unita ad un infuso, come per gli altri Infusorî, il primo giorno, spesso per qualche giorno di seguito, la divisione è lenta, scarsa; bisogna conservare sempre un individuo sullo stesso vetrino, ed allora si va formando un ambiente favorevole, perchè più ricco di piccoli protisti, che formano colonie aderenti al vetrino; in queste condizioni pare che le Vorticelle riescano a cibarsene con maggiore facilità, e ciò non può sembrare strano, quando si pensi che appunto attaccate al vetro esse vivono. Per evitare che lo sviluppo di batterî progredisca troppo, si può seguire questo metodo: si adoperano per le culture dei pezzetti di vetro senza nessuna cornice. Ogni giorno, dopo avere osservato al microscopio la posizione della Vorticella che si vuole conservare sul vetrino stesso, con un panno ben pulito si asciuga il vetro tutto attorno, in modo da limitare molto la zona non pulita; in questa si stacca la maggior parte dei protisti aderenti al vetro, mediante un ago che si struscia ripetutamente e rapidamente sul vetro, mentre si osserva al microscopio la Vorticella, per non correre il rischio di urtarla. Con un poco di pratica si riesce facilmente a trovare quale è quel grado di pulizia che meglio si confà alla vita delle Vorticelle. Come è noto, una Vorticella che sta attaccata in un punto, e che non vi trovi più condizioni di vita perfettamente favorevoli, si stacca e va a fermarsi in altro posto portando dietro il proprio peduncolo; orbene, io non sono riuscito ad impedire che qualche volta tale fenomeno si producesse nelle mie culture; questo dimostra che le condizioni di allevamento non erano sempre perfettamente buone; e ciò è della massima importanza per l'interpretazione dei fatti che verranno tra poco descritti.

Veramente anche le Vorticelle si potrebbero allevare con una certa facilità, se si trattasse di fare esattamente le stesse ricerche che si fanno sugli altri Infusorî; volendo cioè propagare indefinitamente la specie per divisione, senza curarsi quale sia l'individuo che si conserva, dopo la divisione. Ma le condizioni speciali della vita e della riproduzione delle Vorticelle mi hanno suggerito di fare qualche cosa di più, ed in questo ho trovato le cause delle maggiori difficoltà. Quando una Vorticella si divide, come è noto uno degli

individui figli rimane attaccato al posto di prima, collo stesso peduncolo contrattile, mentre l'altro che nasce senza peduncolo, va in giro fino a trovare un posto conveniente alla sua fissazione; dove si ferma, genera un peduncolo nuovo. Queste circostanze mi hanno suggerito l'idea di ricercare che avvenga, dopo molte generazioni, di un determinato peduncolo. Stando fissa la Vorticella in un posto, è assai facile di ritrovare uno stesso individuo su un preparato, senza timore di confonderlo con altri; basta avere un tavolino traslatore, e stabilire la posizione dell'individuo sopra al vetrino, mediante due numeri; ogni giorno si può così andare a ricercare lo stesso punto del preparato; generalmente non accade che altre Vorticelle si vadano a fissare proprio tanto vicine a quella in questione, da non poterle più tra loro riconoscere. La difficoltà di questo genere di ricerche deriva dal fatto che qualche volta la Vorticella presa di mira cambia posto; altre volte succede qualche accidente inesplicabile, per cui dopo pochissime generazioni muore o si ammala gravemente; altre volte infine si pongono molto vicine a lei altre Vorticelle figlie, e per discostarle e toglierle, per quanto si faccia attenzione e si operi con un ago fine, si corre rischio di urtarla e spostarla o danneggiarla. Ho tentato di eliminare alcuni inconvenienti facendo culture con Vorticelle non attaccate al vetro, ma a piccolissimi corpi sospesi nel liquido; Vorticelle in simili condizioni è facile procurarsele, ma si va incontro a parecchi inconvenienti anche peggiori dei primi, tra cui notevole specialmente questo: che l'alimentazione è facilmente troppo scarsa, a meno di non riempire troppo di piccoli protisti il liquido, ciò che è dannoso per un altro verso.

I resultati di queste culture, quando si riesce a sfuggire un po' a lungo a tutti i pericoli, sono un poco diversi secondo le circostanze. Devo dire che incominciai queste ricerche nella stagione fredda, ossia in condizioni nelle quali le Vorticelle si riproducevano pochissimo, e facilmente i preparati si guastavano; per evitare l'inconveniente della temperatura bassa, tenni le culture in un termostato sui 20° circa, ciò che corrispose assai bene; ma non si può escludere che il raffreddamento a cui andavano soggette le culture durante l'osservazione al microscopio, non potesse portare a conseguenze dannose. Fatto sta che in queste condizioni ottenni resultati che nella stagione calda si ripeterono soltanto eventualmente, dimostrando di essere anormali. Nella descrizione di questi fatti converrà chiamare Vorticella madre quella che rimane attaccata al peduncolo, e figlia quella che lo rigenera; ciò tanto per distinguerle senza troppe circonlocuzioni. Qui, come nelle coltivazioni degli altri Infusorî, ho tenuto nota del numero delle successive generazioni, lasciando ogni giorno nella cultura una sola Vorticella, e precisamente la madre.

Quasi sempre si può osservare che una Vorticella produce due, tre. cinque figlie successivamente, senza che si modifichi affatto il suo peduncolo; poi, senza ragione apparente, si comincia a notare che la parte basale

del peduncolo si contrae più lentamente, più difficilmente, di quella che è più vicina al corpo cellulare; qualche volta questa differenziazione funzionale sparisce il giorno successivo, per lo più si intensifica, e si manifesta con un carattere morfologico spiccatissimo: il filamento muscolare interrotto in un punto; allora si contrae fino a quel punto normalmente il peduncolo; da quello al punto di attacco sul vetro, non si contrae affatto, e rimane rigido, disteso; questa condizione di cose porta come conseguenza inevitabile la spezzatura del filamento muscolare in moltissimi piccoli pezzi, nella parte che non si contrae più; la fig. 3 mostra la cosa abbastanza nettamente. Essa è tolta da una fotografia fatta dal vivo, una quasi istantanea, fatta colla speranza che nel momento dell'esposizione la Vorticella non si movesse; speranza che viene raramente delusa se, come in questo caso, la Vorticella sta molto più tempo ferma che in movimento.

Fig. 3. — Vorticella nebuli fera dopo circa 30 generazioni in situ × circa 500.

La morte di una porzione del filamento contrattile è *seguìta* da un accrescimento del peduncolo, che può diventare veramente lunghissimo, quando diverse porzioni successivamente muoiono, spezzettandosi. Mentre il peduncolo normale di questa specie può di poco superare i 400 micron, ne ho osservati di alterati, lunghi quasi 700 micron; la parte contrattile, normale, è sempre, anche in questi, più corta o per lo meno non più lunga di un peduncolo normale.

Ma tale morte di pezzi ed accrescimento ulteriore del peduncolo, non è una condizione normale. Avendo moltissime cure, e nella primavera che è la stagione più propizia, si possono seguire generazioni e generazioni, senza che il peduncolo si alteri minimamente; esso raggiunge in un giorno o in poche ore la sua lunghezza massima, e non si accresce più. Sono arrivato a conservare una Vorticella al suo posto col suo peduncolo intatto, per 56 generazioni, dal 4 al 30 di maggio. Molte altre volte ho superato la 30ª generazione. Ma siccome qui è il numero più grande quello che ha più interesse, dirò specialmente di quel caso. Un bel giorno, alla 56ª generazione, trovai nel vetrino 4 individui — compreso quello in questione — tutti più o meno alterati; lo sviluppo di batterî era grandissimo nella cultura; la Vorticella col vecchissimo peduncolo si staccò dal suo posto, per morire entro la giornata. Evidentemente un accidente fortuito fu la causa di questa perdita; nello stesso giorno nella cultura di Glaucoma trovai meno individui che nei giorni precedenti e seguenti (dopo aver cambiato l'infuso alimentare). Così allorquando una Vorticella muore dopo parecchie gene-

razioni, quasi sempre si può riconoscere quale sia la causa che determina questo fatto, o per lo meno si osserva che esso non si verifica soltanto per la Vorticella in questione, ma anche per altre Vorticelle dello stesso vetrino, oppure nelle altre culture trattate allo stesso modo. Di fronte a questo numero elevato di generazioni, che, se si trattasse di uomini, porterebbe a più di un millennio e mezzo, mi pare che non si possa affatto affermare che il peduncolo delle Vorticelle sia destinato necessariamente a morire. Esso deve morire perchè le condizioni esterne, molteplici e spesso nemiche, impediscono che esso viva eterno; e ciò è evidente; ma che condizioni intrinseche ne determinino di necessità la morte, nessuna prova vi è; credere questo sarebbe avere un concetto antropomorfico non basato sui fatti. Io non voglio nemmeno affermare con sicurezza che il peduncolo di una Vorticella sia potenzialmente immortale. Affermo soltanto che nessun fatto autorizza a negarlo, e che ho la convinzione personale che, se si potessero evitare permanentemente le condizioni dannose che si vedono agire in queste culture (e spero che con ricerche future si riuscirà anche a questo), molte generazioni di uomini potrebbero succedersi a constatare l'esatta posizione, immutata, dell'intrepido peduncolo.

Come si vede, i fenomeni presentati dalle Vorticelle differiscono notevolmente da quelli di altri Infusorî, nei quali generalmente si rigenerano, in tutti e due i discendenti da uno, gli organi locomotori ed altro; questo almeno ha osservato in più specie il Wallengren (1) con interessanti ricerche.

Queste ricerche dànno dunque la prova diretta della mancanza di degenerazione senile negli Infusorî, in quanto che fenomeni degenerativi non si sono osservati durante quasi 700 generazioni per scissione; prova ben più completa che nelle ricerche del Calkins, ove speciali azioni stimolanti erano state necessarie per eliminare i fenomeni degenerativi incipienti, o delle brevi ricerche del Kulagin (2), che osservava fenomeni degenerativi nei Parameci, presto eliminati col portare gli individui alterati nell'acqua pura, o di quelle del Joukowsky (3), che non eliminarono abbastanza la possibilità della coniugazione, la quale infatti fu talora osservata. Ne dànno anche una prova indiretta, colla esatta riproduzione della degenerazione detta senile dal Maupas, in Stilonichie giovani per le generazioni, ma assoggettate ad influenze batteriche. Infine a proposito delle Vorticelle, mostrano l'esistenza di un organo, il peduncolo contrattile, che probabilmente non è, per condizioni interne, destinato a morire.

(1) *Zur Kenntniss des Neubildung- und Resorptionprocesses bei der Theilung der Hypotrichen Infusorien.* Z. Jahrbuch. Morph. Abt. 15 B. 1-58.

(2) Kulagin, *Zur Biologie der Infusorien,* Physiologiste Russe, vol. 1, pagg. 269-275, 1900.

(3) Joukowsky, *Beiträge zur Frage nach der Bedingungen der Vermehrung und des Eintrittes der Conjugation bei den Ciliaten.* Verh. Nat. Med. Ver. Heidelberg (2) 6 B. S. 17-42. 1898.

Bacteriologia. — *Sulla flora bacterica del formaggio di Grana* [1]. Nota preventiva del prof. C. Gorini, presentata dal Socio G. Briosi.

Dopo che Cohn e Duclaux ebbero dimostrato l'intervento microbico nella maturazione dei formaggi, i bacteriologi impresero a studiare a quali specie di germi dovesse attribuirsi la maturazione delle diverse qualità di formaggio.

Per quel che riguarda i caci a pasta cotta, le più laboriose ricerche in questo indirizzo furono eseguite sul cacio Emmenthal. In seguito a queste indagini furono avanzate diverse opinioni, che si possono raggruppare sotto tre teorie:

1. La teoria dell'Adametz, di Vienna, secondo il quale gli agenti maturatori sarebbero i bacilli cosidetti *Tyrothrix* di Duclaux, che sono capaci di peptonizzare, ossia di solubilizzare la caseina, dopo averla coagulata mediante un fermento presamico.

2. La teoria del Freudenreich, di Berna, secondo il quale gli agenti maturatori sarebbero i cosidetti bacteri o *fermenti lattici*, che coagulano il latte per acidificazione senza peptonificarlo.

3. La teoria del Weigmann, di Kiel, secondo il quale gli agenti maturatori apparterrebbero a parecchie specie bacteriche, fra cui anche bacteri anaerobi e fermenti butirrici.

Io non starò qui ad esporre i *pro* e i *contra* delle diverse teorie; dirò solamente che, a mio parere, se la terza teoria pecca forse di eccessiva larghezza e indeterminatezza, le prime due peccano certamente di esclusivismo.

E infatti l'appunto principale che si muove alla teoria del Freudenreich è che i fermenti lattici da lui indicati non sono capaci da soli di attaccare la caseina, in guisa da dare tutti i prodotti solubili che caratterizzano la maturanza del cacio. E l'appunto principale che si muove alla teoria dell'Adametz è che le *Tyrothrix* da lui indicate sono atte a svilupparsi solamente in ambiente neutro od alcalino, ma non nell'ambiente acido che si incontra ordinariamente nei formaggi, in ispecie nei primi tempi della loro maturazione.

Mentre fervevano le dispute fra le varie opinioni, io feci conoscere l'esistenza di bacteri, che denominai *acido-presamigeni* perchè coagulano il latte per produzione simultanea di acidità e di enzima presamico, i quali sono

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Bacteriologia della R. Scuola superiore di Agricoltura di Milano. Nota pervenuta all'Accademia il 7 settembre 1905.

in grado di peptonificare la caseina anche in ambiente acido ([1]). Essi rappresenterebbero una specie di tratto d'unione fra i *fermenti lattici* propriamente detti e le *Tyrothrix* di Duclaux, che possiamo chiamare *fermenti caseinici*. I fermenti acido-presamigeni, riunendo in sè le proprietà, dirò così, antagoniste dei fermenti lattici e dei fermenti caseinici puri, si presentano adunque particolarmente idonei a vivere ed a funzionare nei formaggi in maturazione.

Fondandomi pertanto sopra queste considerazioni, io espressi fin d'allora l'ipotesi che anche questa classe di bacteri potesse partecipare al processo di maturazione dei formaggi. In questa supposizione andai sempre più rafforzandomi, man mano che accertavo la presenza di bacteri acido-presamigeni-peptonificanti sia nel latte di mercato ([2]), sia nei dotti galattoferi delle vaccine ([3]), sia nei formaggi in maturazione ([4]).

Oggi poi, in seguito agli studi di oltre un triennio sulla fabbricazione del formaggio di Grana, compiuti dapprima in diversi caseifici privati appartenenti a diverse regioni lombarde, indi nel Caseificio sperimentale di Trenno ([5]), ho potuto acquistare e sono in grado di fornire la prova convincente della giustezza delle mie vedute.

Numerose ricerche bacteriologiche eseguite e sul latte prima di andare in caldaia, e sul latte e sulla cagliata durante la lavorazione in caldaia, e sul formaggio stesso nei diversi periodi di maturazione, mi autorizzano a dichiarare:

1. che in conformità a quanto già ebbi a dimostrare mediante l'esame microscopico diretto del formaggio Grana ([6]), i bacteri sono irregolarmente distribuiti nella massa del formaggio; per cui, se si sottopongono a cultura diversi punti di una medesima forma di cacio, si incontrano delle differenze talora anche notevoli nelle specie bacteriche rappresentate;

2. che però le specie più diffuse e più numerose appartengono ai due gruppi di bacteri del latte che, secondo la classificazione da me proposta in

([1]) Atti dei Laboratori scientifici della Direzione di sanità, Roma, 1892. — Rivista d'igiene e sanità pubblica, 1893, IV, p. 549. — Giornale della R. Società italiana d'Igiene, 1894, XVI, n. 4. — Bollettino ufficiale del Ministero di Agricoltura, 1897.

([2]) Giornale della R. Società italiana d'Igiene, loc. cit.

([3]) Rendiconti del R. Ist. Lomb. di Sc. e lett., 1901, XXXIV, serie 2ª.

([4]) Ibidem, 1904, XXXVII, serie 2ª.

([5]) È questo un caseificio che ho potuto sistemare nei pressi di Milano, mercè l'appoggio morale e materiale di un'Associazione di agricoltori presieduta dal benemerito senatore Giulio Vigoni, della Direzione della Scuola Sup. d'Agricoltura di Milano e del Ministero d'Agricoltura. In questo caseificio si istituirono dal 1903 delle prove di fabbricazione del formaggio di Grana, allo scopo di studiare e dimostrare i vantaggi pratici che l'industria casearia può derivare dall'applicazione di norme razionali fondate sulla bacteriologia e sull'igiene. (V. i rendiconti relativi nel Bollettino Ufficiale del Ministero d'Agricoltura. 1904 e 1905).

([6]) Rendiconti del R. Ist. Lomb. di Sc. e lett., 1904, XXXVII, serie 2ª.

un lavoro antecedente [1], si possono indicare come segue: *a*) fermenti del lattosio, che acidificano il latte senza peptonificarlo; *b*) fermenti del lattosio e della caseina, che acidificano e peptonificano il latte.

Laonde, senza voler cadere in quell'assolutismo che ho sopra lamentato, senza cioè mettere *a priori* in non cale le altre specie bacteriche che in numero relativamente scarso e irregolarmente si incontrano nel formaggio di Grana, dalle mie ricerche traggo la conclusione che *la flora bacterica normale del formaggio di Grana è costituita prevalentemente da due generi di fermenti:*

a) *fermenti lattici propriamente detti;*

b) *fermenti acido-presamigeni-peptonificanti.*

Fra il primo gruppo di bacteri sonvi parecchie specie, di cui alcuni cocchi, alcuni cocco-bacilli e alcuni bacilli; nel secondo gruppo si contano sopratutto due tipi di cocchi.

Riservandomi di dare la descrizione delle singole specie, mi basta per ora di aver fatto conoscere che la flora bacterica normale del formaggio di Grana, principe dei caci italiani a pasta cotta, viene a dar ragione tanto alle vedute del Freudenreich, quanto alle vedute mie.

PERSONALE ACCADEMICO

Pervenne all'Accademia il triste annuncio della morte del Socio straniero Ferdinando von Richtofen, mancato ai vivi il 6 ottobre 1905; apparteneva il defunto all'Accademia, sino dal 20 settembre 1887.

V. C.

[1] L. cit. sub (6).

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª TRANSUNTI.
2ª MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XIV. (1892-1905). Fasc 8°, 2° sem.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIV. (1892-1905). Fasc. 1°-4°.
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-IV. Vol. V. Fasc. 1°-10°.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XI.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. 10; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*
ULRICO HOEPLI. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 15 ottobre 1905.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Bianchi. Sulla deformazione dei paraboloidi . . . . . Pag. 359
Pincherle. Sulle equazioni funzionali lineari . . . . . » 366
Ciamician e *Silber.* Azioni chimiche della luce . . . . . » 375
Mattirolo. Sulla Flora ipogea del Portogallo . . . . . » 384
Del Re. Sulle focali di Minding (pres. dal Socio *Siacci*) . . . . . » 386
Enriques. Ancora della degenerazione senile negli Infusorî (pres. dal Socio *Emery*). . . » 390
Gorini. Sulla flora bacterica del formaggio di Grana (pres. dal Socio *Briosi*). . . . . » 396

PERSONALE ACCADEMICO

Annuncio della morte del Socio straniero *Ferdinando von Richtofen* . . . . . » 398

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Pubblicazione bimensile. *Roma 5 novembre 1905.* **N. 9.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 5 *novembre* 1905.

Volume XIV.° — Fascicolo 9°

2° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1905

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei · qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. – *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. – *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. – *c*) Con un ringraziamento all'autore. – *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 5 *novembre* 1905.

P. Blaserna, Presidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Astronomia. — *Osservazioni astronomiche fatte a Tripoli d'Occidente nell'occasione dell'eclisse totale di sole del 30 agosto 1905.* Nota del Socio E. Millosevich.

Sono arrivato a Tripoli d'Occidente la mattina del 27 agosto insieme con tre miei amici. Fui ospite del comm. Augusto Medana, nostro Console generale, al quale presento pubbliche grazie.

Mio proposito era di osservare per mio conto e senza alcun impegno scientifico, ma per godimento del mio spirito, l'eclisse totale, e però quanto pubblico risente del proposito e dei mezzi.

Meco portai un eccellente cannocchiale di 84 mm. di apertura, prestatomi dal mio amico Angelo Salmoiraghi. Gli offuscanti vennero, con novità degna di imitazione, collocati dal costruttore fra le due lenti dell'oculare, d'onde rimosso il consueto inconveniente della rottura, e, attesa la loro squisita fattura, le immagini delle macchie solari erano perfette.

Avevo meco un sestante a 10″ e un orizzonte artificiale a mercurio, nonchè due cronometri da tasca di proprietà dell'Istituto geografico militare.

Se si assumono per coordinate di Tripoli i numeri porti, molti anni or sono, dall'ammiraglio Mouchez, cioè

$$\left.\begin{array}{ll} \varphi = 32^\circ 54' \ 3'' & \left\{\begin{array}{l}\text{Sanità.}\\ \text{Vedi C. des T. da oltre un ventennio.}\end{array}\right. \\ l = 13\ 10\ 49 \text{ E. Gr.} & \end{array}\right\}$$

il calcolo di predizione, assai vicino al vero, dei tempi dei quattro contatti *m* t. m. locale di Tripoli risulta, coi costanti del NA 1905, come segue:

1° contatto	$1^h 23^m\ 2^s$	N 296°,5 E	$h\odot$ 59°,6
2° „	2 41 22		
3° „	2 44 29		
4° „	3 54 43	N 114, 0 E	$h\odot$ 31, 3

Osservazioni di tempo e saggio della latitudine.

Da uno dei terrazzi a Sud del nostro Consolato feci col sestante e l'orizzonte a mercurio osservazioni astronomiche il 27 sera, il 28 e il 30 agosto.

Le osservazioni per avere l'equazione dell'orologio furono altezze corrispondenti di sole, tanto il 28 quanto il 30.

Allo scopo utilizzai un cronometro da marina, che seco aveva portato il prof. Palazzo nell'occasione della missione geofisica, di cui era incaricato. In tal modo potevo operare da solo udendo le battute dei mezzi secondi, mentre col cronometro da tasca la cosa sarebbe stata più laboriosa e meno sicura.

Ecco i risultati:

Cronometro da marina 28 agosto 0^h *tv* Tripoli.	Δt	$-7^m 57^s.5$
Cronometro da tasca		$+1\ \ 6.\ 5$
Cronometro da marina 30 agosto 0^h *tv* Tripoli.	Δt	$-8\ \ 3.\ 9$
Cronometro da tasca		$+1\ 10.\ 8$.

E però si ha:

Cronometro da tasca 27 agosto 11^h sera $\Delta t + 1^m\ 5^s.3$ sul t. m. di Tripoli

„ „ durante l'eclisse $+1\ 11.0$ { princ. $+1^m 10^s.9$ / fine $+1\ 11.\ 2$

La marcia diurna del cronometro da tasca è all'incirca quella che il dott. Bianchi aveva trovato a Roma prima della partenza.

Per saggio sommario della latitudine in località dove il dubbio di incertezze non poteva non parer naturale presi la sera del 27 agosto verso le 11^h sette doppie altezze di δ dell'Aquario.

La coincidenza dell'immagine diretta coll'immagine due volte riflessa si fa assai bene con stelle relativamente poco brillanti, e però scelsi δ Aquarii in piccolo angolo orario (circa -1^h), cioè in condizioni *ottime* per avere φ noto t, in condizioni *pessime* per avere t con difetti in h e φ. Io approfittai di questo stato di cose per ricavare il meglio dal modesto materiale, col quale volli fare il saggio di φ; ed ecco come.

Da tutte le sette doppie altezze di δ Aquarii calcolai le correzioni dell'orologio con $\varphi = 32°54'3''$ in condizioni *pessime* allo scopo di ritenere per

il calcolo di φ le sole altezze così accuratamente osservate che dessero uno scarto inferiore di $\pm 4^s$ sul valore ben noto del Δt dell'orologio $= + 1^m5^s.3$ sul t. m. di T.

È ben ovvio che lo scarto da $+ 1^m5^s.3$ era una funzione dell'errore nella doppia altezza variabile da osservazione a osservazione e dell'errore nell'assunta latitudine, che, durante il breve periodo delle osservazioni, poteva ritenersi costante.

Prima di proceder oltre do qui i valori che si conoscono di φ di Tripoli. Cfr. B. de Zach, 1°: Genova, 1818, pagg. 68 e 71.

Feuillée (1701) . .	32°53′40″	località ignota,
G. E. Smyth. . . .	32 54 13	Consolato inglese,
Gauthier	32 53 40	Consolato francese,
Mouchez	32 54 3	Sanità (R. Istituto idrografico... faro) (1),
Eng. Hydr. Office.	32 54 22	Lazzaretto.

Anche non riducendo al Consolato d'Italia i prefati valori, assumendo per φ 32°54′3″, l'errore deve essere entro 10″ o 12″ al più, e nei limiti di $\pm 1^h$ di t l'effetto è minore di 2^s in Δt, e nel mio caso per l'errore Δh avevasi: $\Delta h = 4{,}5\,\Delta t$ (Δt in tempo), e però, eliminando dalla serie le osservazioni, le quali dessero uno scarto da $+ 1^m5^s.3 \gtreqless 4^s$, si poteva contare sopra osservazioni eccezionalmente precise, fatte ben inteso col sestante. Delle sette osservazioni, che feci la sera del 27 su δ Aquarii, 4 mi porsero scarti eccezionalmente minimi in confronto di $+ 1^m5^s.3$ e 3 dovetti escluderle perchè evidentemente l'errore dipendente da Δh era ben più grande che quello in dipendenza di $\Delta\varphi$.

Ecco il mteriale serbato:

$2h_s$	h	$t\,m$ locale	h	φ
75°28′ 0″	37°43′,03	$11^h14^m\ 1^s.2$	$-\ 73^m43^s.9$	32°54′12″
75 59 5	37 58, 58	17 16. 1	— 70 28. 4	32 54 5
76 24 15	38 11, 18	20 1. 2	— 67 42. 9	32 54 3
76 47 50	38 22, 98	22 41. 2	— 65 2. 5	32 54 1.

Le coordinate apparenti della stella sono

$$\alpha\ 22^h49^m39^s.3$$
$$\delta\ 16°19',24 \text{ australe.}$$

Il problema (dato h, δ e t) conduce ad un'equazione del secondo grado, dove, nella pratica, tosto si riconosce la radice all'uopo, che dà il valore di φ.

(1) Il nostro Istituto idrografico indica, desumendo dall'elenco dei fari francesi, la posizione del faro coi numeri identici a quelli che Mouchez dà per la Sanità. Nel piano Inglese il faro è indicato con $\varphi = 32°54'13''$.

Meglio la soluzione trigonometrica seguente:

$$\text{(1)} \qquad \operatorname{tang} \chi = \cos t \operatorname{cotg} \delta$$

$$\text{(2)} \qquad \operatorname{sen}(\varphi + \chi) = \operatorname{sen} h \cos \chi \operatorname{cosec} \delta .$$

Essa si ottiene in un istante così:

$$\begin{aligned}
\operatorname{sen} h &= \operatorname{sen} \varphi \operatorname{sen} \delta + \cos \varphi \cos \delta \cos t \\
\operatorname{sen} h &= \operatorname{sen} \varphi \operatorname{sen} \delta + \cos \varphi \operatorname{cotg} \delta \operatorname{sen} \delta \cos t \\
\operatorname{sen} h &= \operatorname{sen} \varphi \operatorname{sen} \delta + \cos \varphi \operatorname{sen} \delta \operatorname{tang} \chi \\
\operatorname{sen} h \cos \chi &= \operatorname{sen} \varphi \operatorname{sen} \delta \cos \chi + \cos \varphi \operatorname{sen} \delta \operatorname{sen} \chi \\
\operatorname{sen} h \cos \chi &= \operatorname{sen} \delta \operatorname{sen}(\varphi + \chi).
\end{aligned}$$

La latitudine al Consolato d'Italia risulta di 32°54′5″.

L'accordo fra i quattro φ è superiore alla portata dello strumento e deve ritenersi in parte casuale. Il medio assunto non ha, ottenuto com'è col sestante e con quattro sole osservazioni, altra pretesa che di confermare che, fra limiti relativamente piccoli, la latitudine a Tripoli è abbastanza bene conosciuta. Opportuno sarebbe che l'Italia si assumesse il carico d'una determinazione rigorosa in località, dove non passò ancora il soffio della civiltà, e dove la vita italiana ha tanta radice.

Per le riduzioni al Consolato d'Italia delle poche osservazioni astronomiche sulle coordinate di Tripoli fatte a tempi e in località diversi, mi valsi delle distanze e degli orientamenti rapporto alla prefata località portimi con somma gentilezza dal nostro vice-console cav. Bernabei, che volle fare un approssimato rilievo dalla carta di Tripoli esistente al nostro consolato.

A $\varphi = 32°54'$ si ha 1″ di meridiano $= 30^m.80$; 1″ di parallelo $= 25^m.98$, d'onde:

Dalla Sanità al Consolato d'Italia	$\Delta\varphi = -9''.8$; $\Delta L = -0^s.08$
Dal Consolato inglese al Consolato d'Italia	$\Delta\varphi = -5.\ 5$; $\Delta L = +0.\ 38$
Dal Consolato francese al Consolato d'Italia	$\Delta\varphi = -3.\ 9$; $\Delta L = +0.\ 03$

Con questi valori si possono ridurre al Consolato d'Italia le latitudini date da Smyth, Gauthier e Mouchez:

Smyth	32°54′ 7″.5
Gauthier.	32 53 36. 1
Mouchez.	32 53 53. 2

Il faro di Tripoli è all'ingrosso distante m. 570 dalla Sanità, questa essendo a circa N 40° E. Il Lazzaretto è a nord della Sanità per circa

m. 150, e però tutti i valori, che si conoscono della latitudine Trdi ipoli, ridotti al consolato d'Italia, sono i seguenti:

Smyth	32°53′67″.5
Gauthier.	32 53 36. 1
Mouchez.	32 53 53. 2
Piano francese.	32 53 67. 4
Piano inglese	32 53 77. 4
Ufficio idr. inglese	32 53 67. 3
Millosevich.	32 53 65. 0.

Il medio aritmetico di questi sette valori è 32°54′2″.0 coll'errore medio di ± 5″.0.

Osservazione dei quattro contatti luna-sole.

Come era ben da prevedere dalle sicure nozioni sul clima estivo della Tripolitania (cfr. Minutilli, *La Tripolitania*; Ayra, *Osservazioni meteorologiche*) il cielo a Tripoli il dì 30, e prima e dopo, fu completamente sereno. La mattina del 30 la temperatura superò 39° spirando debole Ghibli con aria secchissima. Le immagini del sole erano nette e tranquille; eccellente la definizione dei quattro gruppi di macchie visibili col cannocchiale e coll'amplificazione di circa 60.

Il Ghibli smise al cominciar dell'eclisse, così che abbassò notevolmente la temperatura per essersi ristabilito il vento normale di mare, e ciò (è appena necessario dirlo) indipendentemente dall'eclisse.

I quattro contatti furono da me registrati col sussidio d'un orologio interruttore a mano ai seguenti tempi medi di Tripoli:

1° contatto $1^h 22^m 49^s.0$.

Il calcolo rigoroso preventivo apparve subito in ritardo sul fenomeno che mi colse impovvisamente, d'onde un ritardo sul vero istante del contatto, ritardo aumentato dalla debole amplificazione per la quale, e colla indebolita mia acuità visiva, la percezione angolare non poteva essere sensibile se non nel valore di 2″-3″. E però il vero istante del primo contatto sarà occorso verso

$1^h 22^m 43^s.0$ t. m. di Tripoli.

Il 2° e 3° contatto vennero segnati ai tempi seguenti:

2° contatto $2^h 41^m 0^s.8$
3° „ 2 44 6. 9.

La durata della totalità è per $0^s.8$ più piccola di ciò che un conto rigoroso mi porse usando il raggio solare dato dal N A e diminuito di 1″55

(Auwers) e il raggio lunare dato dal NA (effemeridi) diminuito di 2″67 (J. Peters).

Avendo, dall'osservazione del primo contatto, sospettato che la longitudine usata nei conteggi ($0^h 52^m 43^s.3$ Gr., Mouchez) fosse in eccesso di alcuni secondi mi proposi di osservare con cura estrema il quarto contatto (il più facile di tutti e quattro).

L'arrotondamento completo del lembo solare, cioè l'ultimo contatto, nei limiti della mia acuità visiva, fu segnato a

$$3^h 54^m 20^s.5 \text{ t. m. di Tripoli.}$$

Ma poichè 1″, coi mezzi miei personali, era certamente impercettibile, io segno il quarto contatto a

$$3^h 54^m 22^s.5 .$$

Detto valore, meglio di quello corrispondente al primo contatto, può servire per assaggiare la longitudine Tripolina.

Il calcolo preventivo coi costanti del NA, dove i luoghi della luna contengono in α e δ la correzione empirica di Newcomb e coi raggi sole e luna prefati, usando $\varphi = 32° 54' 3''$ ed $l = 0^h 52^m 43^s.3$ mi diede all'ingrosso:

1°	contatto	$1^h 23^m$ 2^s	t. m. T.
2°	»	2 41 22	»
3°	»	2 44 29	»
4°	»	3 54 43	»

e le osservazioni, corrette nel modo sopraddetto, anticiparono sui risultati del conto rispettivamente di

$$-19^s \; ; \; -21^s \; ; \; -22^s \; ; \; -20^s .$$

In queste differenze, per quanto riguarda la teoria, è incluso l'effetto dell'errore residuale in α luna, che ha influenza suprema, mentre l'anticipazione sì nel primo che nell'ultimo contatto avverte essere ben piccolo l'effetto dell'errore residuale nella somma dei raggi quali si assunsero colle correzioni di Auwers e di J. Peters.

In qual modo si abbia provveduto alla conoscenza approssimata di $\Delta\alpha$ luna è detto in ciò che segue, dove trovasi calcolato con cura il quarto contatto da me osservato a Tripoli per l'assaggio della longitudine.

Longitudine di Tripoli d'Occidente.

Cfr. C. A. G. H. et S. du B. de Zach, 1° vol., Genova, 1818, pp. 68 e 71.

Il P. Feuillée dà per longitudine di Tripoli il valore di

(anno 1701) $0^h 54^m 4^s.9$ E. Gr.

(Assumo per Parigi meno Greenwich il valore di $9^m 20^s.9$).

Non sono note le osservazioni ed i risultati delle medesime fatte a Tripoli nel 1766 dal marchese de Chabert, incaricato dal Governo di Francia di rettificare le Carte del Mediterraneo.

In vecchi volumi della C. des T. si legge per longitudine di Tripoli il valore $0^h 52^m 21^s.9$, ma si ignora la fonte.

Nel 1788 la C. des T. muta la longitudine di Tripoli nel numero

$$0^h 53^m 25^s.4$$

Il capitano Guglielmo Enrico Smyth assegna per longitudine di Tripoli (sestante e orologi marini)

$0^h 52^m 42^s.9$ (Consolato Inglese).

Gauthier (C. des T. dal 1822) dà:

$0^h 52^m 46^s.1$ (Consolato Francese).

Mouchez (C. des T. da molti anni e anche presentemente) dà

$0^h 52^m 43^s.3$ (Sanità),

che è il valore che porge il R. Istituto Idrografico di Genova per il Fanale di Tripoli, che dovrebbe avere una longitudine minore di quella della Sanità nel valore di $0^s.84$, mentre l'English Hydrographic Office assegna per il Lazzaretto

$$0^h 52^m 45^s.0.$$

D'onde riassumendo si hanno i seguenti valori:

1701 (Feuillée)	$0^h 54^m 4^s.9$	località non nota,
C. des T. (vecchi volumi) . . .	0 52 21. 9	" " "
C. des T. dal 1788	0 53 25. 4	" " "
G. E. Smyth.	0 52 42. 9	Consolato inglese,
Gauthier (C. des T. dal 1822). .	0 52 46. 1	Consolato francese,
Mouchez (C. des T.)	0 52 43. 3	Sanità,
E. H. Office	0 52 45. 0	Lazzaretto.

Le Carte francesi e tutte le Carte in commercio della Tripolitania porgono la longitudine data da Mouchez o qualche cosa che le si accosta.

Poichè le osservazioni di Roma, fatte dal dott. Bianchi, al Collegio Romano in una al primo contatto osservato all'Osservatorio del Campidoglio, fatte dai colleghi Di Legge e Giacomelli, accennano ad un anticipazione del fenomeno sulla teoria, tanto nel primo quanto nell'ultimo contatto, è palese che l'influenza dell'errore residuale nella somma dei raggi del sole e della luna, colle correzioni di Auwers e di J. Peters, è o piccolissima o nulla, o, in altre parole, lo scarto fra osservazione e conteggio preventivo dipende pressochè tutto dalle coordinate della luna, le quali, in α e δ, sono

già corrette empiricamente (Newcomb). Se si esaminano i Results di Greenwich per il 1901, si scorge che l'errore del N A in α è circa $-0^s.14$ e in distanza polare è $-0''.6$, cioè la correzione in α è $+0^s.14$ e in δ $-0''.6$.

Discutendo le sopraddette osservazioni di Roma e il primo contatto di Cristiania (A N 4049) si trova (somma raggi supposti senza errore a $\Delta\delta$ luna trascurabile) per $\Delta\alpha + 0^s.17$, $+0^s.16$, $+0^s.18$ e $+0^s.20$, d'onde in media si può assumere

$$\Delta\alpha \; ☾ \; +0^s.18$$
$$\Delta\delta \; ☾ \; -0''.6 \qquad \text{(Results Greenwich 1901).}$$

Ciò posto, prendendo il quarto contatto osservato a Tripoli a $3^h 54^m 22^s.5$ t. m. Tripoli e variando la longitudine fra $0^h 52^m 25^s$ e $0^h 52^m 45^s$ di Greenwich, per interpolazione si cade a $0^h 52^m 28^s.5$ che corrisponde all'ora di Greenwich $3^h 1^m,9$ per la quale all'incirca Δ — (R sole + R luna) = 0.

Infatti per $3^h 1^m 54^s.0$ Greenwich del 30 agosto si ha:

$$\vartheta = 14^h 26^m 54^s.21$$

α apparente luna $10^h 38^m 3^s.25 + 0^s.18$; α apparente sole $10^h 33^m 10^s.52$
δ apparente luna $+9° 21' 31''.5 - 0''.6$; δ apparente sole $+9° 6' 50''.8$
latitudine geocentrica Tripoli $32° 54' 5'' - 10' 29'' = 32° 43' 36''$
logaritmo del raggio vettore 9.999574.

Raggio sole — 1''.55 (Auwers)	= 15'50''.69	32'12''.62 + Amplif. raggio luna $f(z) = +9''18$
Raggio luna — 2''.67 (J. Peters)	= 16 21. 93	
Par. eq. orizz. luna	60 7. 65	59'58''.93 (parallasse relativa).
Par. eq. orizz. sole	8. 72	

Parallasse relativa in $\alpha = -2^m 53^s.18$;
" " $\delta = -0° 27' 49''.7$

Distanza apparente dei centri meno somma raggi = —0''.17; la grandezza si annulla per l'ora di Greenwich usata $+0^s.2$ cioè la longitudine risulta nel valore in secondi rotondi

$$+0^h 52^m 28^s \text{ Gr} = +13° 7' \text{ Gr.}$$

Il primo contatto, tenuto conto del ritardo nell'osservazione, conduce all'incirca al medesimo risultato.

Mouchez dà per longitudine $+0^h 52^m 43^s$.

La differenza è forte; era mio dovere di segnalarla non fosse altro che per sollecitare una rigorosa determinazione delle coordinate astronomiche di Tripoli, non avendo io altra pretesa che di indicare la differenza, nella osservazione e nell'equazione dell'orologio non potendo affatto trovare la ragione di quella. Il difetto della teoria lunare e dei raggi a cui ho provveduto

approssimativamente potrebbe, in piccola misura, far diminuire la notata differenza di $15^s = m\,5845$ sul parallelo.

L'eclisse.

Coll'amplificazione di 60 circa la fotosfera appariva coperta di quattro gruppi di macchie, il nucleo delle quali aveva una tinta cioccolato in contrasto evidente colla tinta affatto nera del lembo lunare, quando questo stava per occultarle.

L'occultazione del nucleo centrale del primo gruppo ebbe luogo a $1^h 59^m 12^s$ circa t. m. T.

Circa 37 minuti dopo il primo contatto si nota una lieve diminuzione nella luce.

Il termometro a $2^h 3^m$ indica 33°.8. Da questo istante comincia lentamente la diminuzione della temperatura per diminuita radiazione termica.

A $2^h 15^m$ il bleu del cielo comincia ad assumere una tinta più oscura.

A $2^h 23^m$ la luce ha decisamente carattere scialbo e giallastro, la si direbbe « luce ammalata ».

A $2^h 25^m 27^s$ circa è occultato il secondo gruppo di macchie.

A $2^h 26^m$ gli uccelli vanno al nido, e la temperatura è 32°.5.

A $2^h 33^m 26^s$ occultazione del nucleo centrale del gruppo più grosso di macchie.

Appaiono le frange grigie fuggenti ben 8 minuti prima della totalità; esse destano l'ammirazione dei Tripolini tutti portatisi sulle bianche terrazze tanto caratteristiche della città; il senso del loro moto mi pare verso NE. Esse si mantengono poco intense fino alla totalità; si noti che spirava leggera brezza normale.

Prima della scomparsa totale della fotosfera, l'ultimo segmento di essa si spezza in quattro o cinque parti. Il fenomeno evidentemente trae origine dalle irregolarità del lembo lunare, ma queste di per sè sono ben più piccole delle porzioni nere che separano i residui lucenti, e però si complica col noto fatto delle *gocce nere* studiate nei contatti di Venere e di Mercurio col lembo solare. Alcuni secondi prima della totalità io potei notare che la luna non era assolutamente nera, mentre era nerissima in totalità e in tutte le altre circostanze della parzialità; io attribuisco questo lucore plumbeo scuro alla luce cinerea della luna, che in novilunio deve raggiungere un massimo, forse sommato coll'azione della nostra atmosfera interposta.

Poichè Tripoli non giaceva in centralità, la parte dell'atmosfera a W e SW era direttamente e in basso illuminata dal sole, d'onde un'oscurazione durante la totalità comparabile a quella del crepuscolo un'ora prima del levare o un'ora dopo del tramonto del sole, oscurazione credo anche diminuita da leggero pulviscolo sospeso nell'aria, poichè al mattino aveva soffiato il vento del deserto (Ghibli). Tuttavia nè l'una, nè l'altra causa sono le

precipue per ispiegare la scarsa oscurità, esse fungono da cause secondarie e concomitanti. La vera causa della scarsa oscurità dipendeva dalla straordinaria vivezza uniforme della corona, d'onde si può fare la seguente predizione: in centralità e a parità di durata di totalità oscurità massima con attività solare minima e oscurità minima con attività solare massima.

Il mare appariva oscurissimo, ed in verità la minima distanza da Tripoli alla centralità era Chm. 35 per NE, locchè risponde in mare, ma in cielo si videro durante la totalità le stelle di 1ª grandezza soltanto. Venere vedevasi ad occhio nudo ben prima della totalità, ma mi sfuggì Mercurio, che del resto fu in congiunzione inferiore poche ore prima dell'eclisse, e che quindi doveva assumere l'aspetto d'una sottilissima falce osservandolo col cannocchiale, ma ad occhio nudo io pensavo non doversi così facilmente scorgere.

Per leggere gli indici dell'orologio io non ebbi alcun bisogno di lucerna. La temperatura abbassò di 4°,0, ed il minimo occorse poco dopo la fine della totalità col numero 29°,8. Il termometro era esposto al sole.

Gli Arabi sui minareti pregavano durante il fenomeno, e il primo raggio di sole fu accolto dai Tripolini con un senso di vivissima e manifesta gioia.

Durante i fenomeni inversi non osservai che il quarto contatto con cura speciale allo scopo sopraddetto.

La corona cominciava ad apparire dalla parte ovest del sole prima che sparisse la minima falce ad est, non potrei peraltro dire quanto tempo prima, mentre ad est apparve proprio quando avvenne il secondo contatto. In quel momento solo verso l'est si vedevano le splendide prominenze, perchè quelle verso ovest meno alte erano ancora coperte dalla luna. La corona era singolarmente regolare e con luce regolarmente decrescente tanto ai poli quanto all'equatore e spariva ad una distanza dalla luna molto minore di quello che io avrei immaginato, forse per la relativamente scarsa oscurità. Si è verificato quanto era stato predetto sulla figura della corona in epoca volgente al massimo d'attività solare. Io notai parecchi pennacchi, ma essi poco spiccavano per splendore, benchè alcuni assai ampii, tanto era viva la sottostante corona. La cromosfera era d'un rosso-roseo di bellezza incomparabile specialmente nella parte ovest del sole, dove aveva il carattere d'una vera superficie di livello là dove facevano difetto le prominenze, che da questo lato erano basse.

Nel primo quadrante contando dal punto più alto del sole con immagine diretta e quindi in basso e verso destra guardando col cannocchiale, appena la luna coperse del tutto i piccoli resti spezzati della fotosfera, apparvero quattro magnifiche prominenze, disegnate anche a Roma dal dott. Tringali, la prima (p medio = 78°), la terza (p medio = 90°) e la quarta (p medio = 102) erano schiettamente rosee, ma d'un roseo più pallido della sottostante cromosfera.

La seconda (p medio $= 84$), la più bella e più ampia di tutte e quattro, pareva un mazzo di fiori rosei, che si congiungevano con filamenti rosei nell'alto, mentre nella parte aderente alla cromosfera vedevasi una zona bianca, che io giudico un vuoto attraverso il quale vedevasi la corona, d'onde la probabile spiegazione delle prominenze dette bianche ricordate specialmente dal defunto P. Tacchini.

L'altezza (ampiezza) della prominenza in p medio $= 84°$ mi è parsa a stima di 5 o 6 ampiezze della cromosfera, e forse anche di più, forse 1′,5.

Nel momento del secondo contatto si vedevano le sole quattro prominenze sopraddette; il resto, intorno al disco nero della luna, era occupato dalla magnifica, regolare e relativamente poco alta corona con pochi pennacchi.

Avvicinandosi il terzo contatto apparvero adagio, adagio altre tre prominenze rosee o meno sviluppate delle quattro, così che in somma le prominenze notate furono sette, quattro in primo quadrante e contando dal nord tutte e quattro intorno a 90°, cioè ad est fra 78° e 102° di posizione (i numeri sono quelli rilevati dal disegno del dott. Tringali) e tre in terzo quadrante fra sud ed ovest, in vicinanze del punto ovest. Appena indizi di queste tre si trovano nel disegno del dott. Tringali specialmente in $p = 258$. Del resto chi ricorda le osservazioni spettrali delle prominenze fatte coi mezzi ordinari e modesti e fa un confronto di quanto vedesi in totalità, resta sorpreso dell'enorme differenza visiva nei due casi, tutto a vantaggio dell'osservazione in totalità.

Il godimento dello spirito davanti allo spettacolo d'un eclisse totale di sole fu a Tripoli aumentato dall'ambiente che meco osservava sui candidi terrazzi Tarabolensi, così diverso dall'ambiente normale d'una nostra città, e la impressione, che ho ricevuta, si spegnerà collo spegnersi della mia vita.

Meccanica. — *Sull' interpretazione del nuovo teorema di Volterra sulla teoria dell'elasticità.* Nota del Corrispondente Gian Antonio Maggi.

Suggerito dalle recenti, importanti ricerche di Volterra sulla teoria dell'equilibrio elastico, è ben modesto, quantunque, a mio giudizio, non ozioso, l'oggetto di questa breve Nota: colla quale mi propongo puramente di rilevare la differenza, che, sotto l'aspetto del significato e delle conseguenze, passa fra il nuovo teorema di Volterra sull'esistenza di uno spostamento elastico, appartenente ad una deformazione regolare, senza forza limite (di massa), e pressioni applicate al contorno, e il noto teorema di idrodinamica, postogli a riscontro, sull'esistenza del moto regolare irrotazionale di un liquido, in un recipiente di pareti fisse [1].

[1] V. questi Rendiconti, fasc. del 5 febbraio 1905.

Affermando i due teoremi che, supposto finito lo spazio rappresentato dal mobile, è possibile, oppur no, l'esistenza dello spostamento elastico, e del movimento del liquido, secondo che detto spazio è molteplicemente oppure semplicemente connesso, in quanto che, nella prima ipotesi, possono riuscire polidrome, nel caso elastico, le soluzioni delle equazioni di equilibrio, e, nel caso idrodinamico, la funzione (potenziale) delle velocità, l'analogia richiamata da Volterra è patente.

Se non che la funzione delle velocità, nel problema idrodinamico, è una specie di organo accessorio, non essenziale per la rappresentazione del movimento: per modo che l'ipotesi della sua polidromia non contrasta con alcuna qualità intrinseca degli elementi del movimento, i quali — velocità, spostamento, e via dicendo — serbano tali qualità, senza necessaria eccezione, sia o no monodroma la funzione delle velocità. Invece soluzioni polidrome delle equazioni dell'equilibrio elastico non si possono senz'altro adattare al concetto di spostamento: e occorre ricavarne, con tagli del relativo campo, atti a ridurlo semplicemente connesso, funzioni monodrome, che, in compenso, riescono, ai tagli, discontinue. Precisamente quello che fa Volterra, fin dai suoi due primi esempî [1]. Che se la posizione dei tagli si potrà variare a piacere, finchè è possibile la deformazione continua, ogni particolare posizione rappresenta, nel fatto, un problema distinto. Difatti, la plurivalenza, inseparabile dalla polidromia, non è conciliabile col concetto di spostamento, all'infuori di luoghi singolari. Altro è, per esempio, il caso della funzione delle forze di un polo magnetico, per effetto di un circuito elettrico ordinario: la quale, rappresentando il lavoro della forza elettromagnetica applicata al polo, relativo ad un cammino, che, dall'infinito, conduce al posto considerato, e crescendo, o diminuendo, la misura di questo lavoro di una quantità costante, per ogni giro completo del cammino, concatenato col reoforo, in un senso o nell'altro, riesce, alla stregua dello stesso concetto fisico, una funzione plurivalente, e, in uno spazio comprendente tali giri, polidroma.

Già Weingarten, nel suggestivo suo studio, citato da Volterra [2], dopo aver indicato, per via d'intuizione, la possibilità di spostamenti elastici, senza forze di massa, e pressioni al contorno, appartenenti a deformazioni continue, ma essi stessi discontinui a certe superficie, considera, infine, il caso che, spostando la superficie di discontinuità, non muti la deformazione. Questo è appunto il caso delle funzioni discontinue, che si ottengono, col taglio dello spazio, dalle soluzioni polidrome trovate da Volterra. Al quale compete pertanto il merito di avere, non solo dimostrato l'esistenza di spostamenti come quelli intuiti da Weingarten, ma anche definito la loro specie, riducendoli a quel caso. La ragione intima di questa stretta limitazione va

(1) Loc. cit.

(2) V. questi Rendiconti, fasc. del 3 febbraio 1901.

poi cercata nella circostanza che si concede la discontinuità dello spostamento, mantenendo però la regolarità della deformazione.

Ho detto, in principio, che la questione in discorso, non mi pareva oziosa, e cioè questione di parole, come potrebbe affermare, a tutta prima, chi non badasse che alla formola matematica. Mi pare, infatti, che, mantenendo la consueta ipotesi che si prescinda da spostamenti discontinui, possa mantenersi immutato anche il classico teorema che un corpo elastico, che occupa uno spazio finito, e non è soggetto a forze di massa, e a pressioni applicate al contorno, si troverà allo stato naturale.

Chimica. — *Azione della soluzione acquosa di acetato mercurico sui composti olefinici.* Memoria del Socio L. Balbiano.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle Memorie.

Biografia. — *In ricordo di Leopoldo Pilla.* Nota del Socio T. Taramelli.

Fisica. — *Sulla radioattività della sorgente Anticoli-Fiuggi.* Nota del Corrispondente R. Nasini e del dott. G. Levi.

Queste due Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Una nuova reazione della biossiammoniaca.* Nota del Corrispondente Angelo Angeli e di Francesco Angelico.

I risultati di tutte le esperienze finora eseguite allo scopo di determinare il modo di comportarsi dei derivati dell'idrossilammina

$$A.NH(OH),$$

deve A rappresenta il residuo di un acido minerale (o contenente un residuo minerale unito direttamente all'azoto), si spiegano nel modo migliore ammettendo che queste sostanze, per azione degli alcali, vengano scisse nell'acido minerale (o contenente il residuo minerale) e nell'anidride:

$$A.NH(OH) = AH + HN:O$$

corrispondente alla biossiammoniaca:

$$HN(OH)_2.$$

Sebbene ancora non ci sia stato possibile isolare la biossiammoniaca, in causa della grande rapidità con cui reagisce sopra se stessa ovvero con altre sostanze presenti, tuttavia le numerose trasformazioni precedentemente descritte si compiono in modo egualmente netto e spesse volte quantitativo; talchè i composti sopra accennati (i quali si possono anche considerare come derivati della biossiammoniaca) nella pratica trovano impiego invece della biossiammoniaca, nello stesso modo che nella maggior parte dei casi, invece p. e. dell'idrossilammina libera si adoperano i sali corrispondenti.

Sia che la biossiammoniaca debba venire considerata secondo l'una o l'altra delle due forme:

$$HN{:}O \quad \text{ovvero} \quad HN(OH)_2,$$

era da aspettarsi che essa, come tutte le altre sostanze che nella loro molecola contengono l'aggruppamento:

$$HN<$$

dovesse reagire anche con i joduri alcoolici per fornire i corrispondenti prodotti di sostituzione:

$$R.CH_2.NO \quad \text{ovvero} \quad R.CH_2.N(OH)_2$$

i quali, naturalmente, subito dovevano trasformarsi nell'ossima:

$$R.CH{:}NOH.$$

L'esperienza, che si compie con grande facilità, ha pienamente confermate le previsioni e la nuova reazione conduce nettamente alle ossime delle aldeidi corrispondenti agli alcool da cui derivano i joduri impiegati.

Ad una molecola del sale sodico dell'acido nitroidrossilamminico, sciolto in acqua ed alcool, si aggiungono due molecole di joduro di etile e si bolle per qualche tempo a ricadere; il liquido viene in seguito trattato con poca potassa (per decomporre il nitrito alcoolico eventualmente formatosi come prodotto secondario) e quindi si distilla in corrente di vapore, che trasporta l'ossima dell'aldeide acetica. Venne caratterizzata, come di consueto, bollendo la soluzione acquosa con poco acido cloridrico: l'aldeide distilla ed il residuo, per evaporazione, fornisce notevoli quantità di cloridrato di idrossilammina. Aldeide ed idrossilammina furono a loro volta identificate per mezzo delle solite reazioni.

In tal modo, partendo da un alcool primario (passando per il corrispondente joduro) si ottiene l'aldeide e contemporaneamente *la biossiammoniaca viene ridotta ad idrossilammina*:

$$R.CH_2(OH) + NH(OH)_2 \longrightarrow R.COH + NH_2(OH).$$

La biossiammoniaca agisce quindi da ossidante e, come a suo tempo venne dimostrato, da ossidante agisce pure sopra le aldeidi: in questo caso, passando per l'acido idrossammico, si forma idrossilammina e l'acido corrispondente all'aldeide impiegata:

$$R.COH + NH(OH)_2 \longrightarrow R.COOH + NH_2(OH).$$

Queste due nuove reazioni presentano una grande analogia con qnell'altra trasformazione, nota da lungo tempo, che permette di ossidare una aldeide (passando per l'ossima e successivamente per il nitrile) nell'acido corrispondente:

$$R.COH + NH_2(OH) \longrightarrow R.COOH + NH_3.$$

In questo caso, come ognuno vede, *l'idrossilammina viene ridotta ad ammoniaca.*

Queste due trasformazioni subito hanno suggerito l'idea di realizzare l'altra possibilità che ancora mancava per completare la serie: quella cioè di *ridurre l'acido nitroso a biossiammoniaca.* Era prevedibile che fosse possibile effettuare anche questa riduzione, per il fatto che i nitrati ed i nitriti, sottoposti all'azione dei mezzi riducenti forniscono iponitriti: ora per quanto venne dimostrato in precedenti lavori [1] l'acido iponitroso si deve riguardare come un prodotto di polimerizzazione della biossiammoniaca, formatasi in una prima fase. Ma, data l'instabilità della biossiammoniaca, nel caso nostro le difficoltà si presentavano quasi insuperabili, e solamente ricorrendo ad un artificio fu possibile dare la prova che anche la riduzione dell'acido nitroso a biossiammoniaca si può realmente effettuare.

Trattando infatti con una aldeide il prodotto della reazione del cloruro stannoso sopra i nitriti, si ottiene un liquido che presenta le reazioni degli acidi idrossammici. E del pari le reazioni degli acidi idrossammici le presentano, dopo qualche tempo, i liquidi che si ottengono trattando una aldeide solubile in acqua, con nitrito sodico e successivamente acidificando con acido solforico diluito. Evidentemente in tutti e due questi casi, la formazione dell'acido idrossammico è dovuta all'azione della biossiammoniaca, che si è formata in una prima fase, sopra l'aldeide in eccesso.

Per quanto indirette, le reazioni sono egualmente dimostrative. Ora, siccome è noto che nell'azione dell'acido nitrico sopra le aldeidi, assieme all'acido corrispondente all'aldeide impiegata si forma anche acido nitroso, potremo riunire nel seguente specchietto le trasformazioni descritte [2]:

$$\begin{array}{lcl}
R.COH + ON(OH)_3 & \longrightarrow & R.COOH + N(OH)_3 \\
\quad " \quad N(OH)_3 & \longrightarrow & \quad " \quad NH(OH)_2 \\
\quad " \quad NH(OH)_2 & \longrightarrow & \quad " \quad NH_2(OH) \\
\quad " \quad NH_2(OH) & \longrightarrow & \quad " \quad NH_3,
\end{array}$$

[1] Angeli, questi Rendiconti, seduta del 4 dicembre 1904.

[2] Per rendere più appariscenti le relazioni che passano fra i prodotti di ossidazione dell'ammoniaca, l'acido nitrico e nitroso vennero rappresentati sotto forma di idrati.

per mezzo delle quali è possibile effettuare le riduzioni successive espresse dallo schema:

$NO(OH)_3$	acido nitrico
↓	
$N(OH)_3$	acido nitroso
↓	
$NH(OH)_2$	biossiammoniaca
↓	
$NH_2(OH)$	idrossilammina
↓	
NH_3	ammoniaca

In una prossima Nota ci occuperemo delle trasformazioni reciproche.

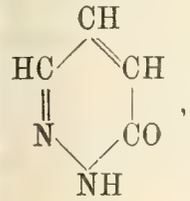
Meccanica. — *Sul principio dei lavori virtuali in rapporto all'attrito.* Nota di G. Almansi, presentata dal Socio V. Volterra.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Nuovo metodo generale di sintesi di derivati del pirazolo* [1]. Nota di Gaetano Minunni, presentata dal Socio E. Paternò.

In questa Nota mi propongo di esporre brevemente i risultati teorici di una prima serie di ricerche sull'azione dell'etere acetoacetico sui fenilidrazoni di talune aldeidi aromatiche, riservando ad una Memoria successiva, che verrà pubblicata insieme al dott. Guido Lazzarini, la descrizione dettagliata delle esperienze relative.

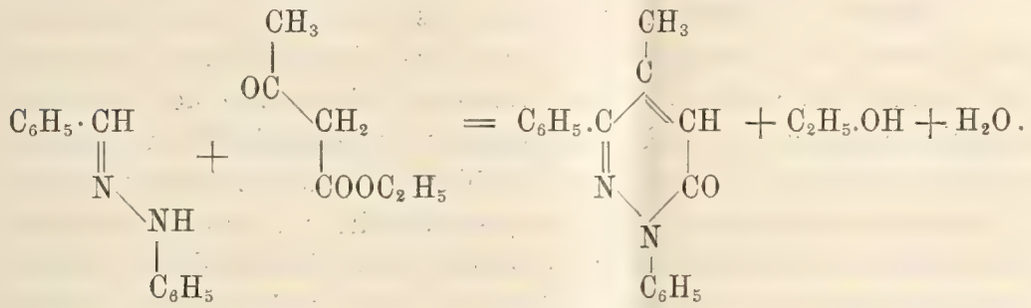
Questo studio fu intrapreso allo scopo di pervenire ad una nuova sintesi di derivati del *piridazone*:



[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica farmaceutica e tossicologica della Regia Università di Sassari.

i quali per mancanza di un metodo sintetico di applicazione generale sono ancora poco conosciuti.

Un tale metodo poteva essere offerto dalla reazione fra gli idrazoni delle aldeidi e gli eteri degli acidi β-chetonici: questi corpi condensandosi con eliminazione di una molecola d'acqua ed una molecola di alcool potevano dare origine a derivati del piridazone. Così ad esempio per azione dell'etere acetoacetico sul fenilidrazone della benzaldeide era da prevedersi la formazione di un *difenilmetilpiridazone*:



Le prime esperienze in proposito furono eseguite tre anni or sono insieme al dott. G. Vassallo nel laboratorio di chimica generale dell' Università di Palermo. Riscaldando direttamente a circa 200° in bagno di paraffina il fenilidrazone della benzaldeide con l'etere acetoacetico si ottenne una sostanza ben cristallizzata fusibile a 140°. Si constatò inoltre che i fenilidrazoni di altre aldeidi (aldeide m- e p- nitrobenzoica, aldeide salicilica) trattate nelle stesse condizioni con l'etere acetoacetico o rimanevano inalterate, oppure subivano una profonda resinificazione; nello stesso modo si comportava il p-tolilidrazone dell'aldeide benzoica. Operando invece in presenza di cloruro di zinco, si riuscì ad ottenere da tutti questi idrazoni ed etere acetoacetico prodotti cristallini già ad una temperatura di 130-135°. Il mio trasferimento in questa Università ed i lavori d'impianto di questo istituto di chimica farmaceutica mi costrinsero ad interrompere per lungo tempo lo studio della nuova reazione. Esso fu ripreso nel marzo dello scorso anno insieme al dott. Riccardo Ciusa, al quale diedi anzitutto l'incarico di ripetere le esperienze fra l'etere acetoacetico ed il benzalfenilidrazone, allo scopo di determinare la composizione empirica e le proprietà fisiche e chimiche del prodotto fusibile a 140°. Nelle sue esperienze il dott. Ciusa impiegò un nuovo campione di etere acetoacetico proveniente però anch'esso dalla fabbrica di Kahlbaum come quello da me usato nel laboratorio di Palermo. Però con nostra grandissima sorpresa non fu più possibile riottenere la sostanza fusibile a 140°; in tutte le nuove esperienze, in cui si riscaldava direttamente con etere acetoacetico a 200°, il benzalfenilidrazone rimaneva sempre inalterato e veniva ricuperato col suo punto di fusione 154-156°.

Dopo numerosi tentativi riusciti completamente infruttuosi incaricai il dott. Guido Lazzarini, al quale avevo affidato lo studio della reazione fra

gli idrazoni e l'etere acetoacetico in presenza di cloruro di zinco, di ripetere l'esperienza fra l'etere ed il benzalidrazone operando ad una temperatura più bassa (130-135°) ed in presenza del cloruro di zinco. In queste condizioni anche il benzalidrazone reagì energicamente con l'etere acetoacetico: dal prodotto della reazione si potè facilmente isolare una sostanza bianca ben cristallizzata, che *però risultò completamente diversa dal prodotto fusibile a 140°* ottenuto precedentemente. Il nuovo composto fondeva dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcool a 103,5-104,5°.

I tentativi per ottenere la sostanza fusibile a 140° furono definitivamente abbandonati. Servendosi di un campione di prodotto preparato da me nel laboratorio di Palermo, il dott. Lazzarini potè eseguire delle analisi e determinare alcune proprietà della sostanza; l'impossibilità di riottenere questo prodotto non ci ha permesso di chiarirne la natura chimica. Le analisi hanno però dimostrato che il composto fusibile a 140° ha una composizione affatto diversa da quella dei composti che si formano dagli idrazoni e l'etere acetoacetico in presenza di cloruro di zinco, e che verranno descritti in seguito. Per questo motivo credo opportuno riportare qui separatamente i dati raccolti dal dott. Lazzarini sulla sostanza fusibile a 140°. Per la preparazione di essa, eseguita ripetute volte e sempre con esito positivo col campione di etere acetoacetico impiegato nel laboratorio di Palermo, io operai nel modo seguente:

Un miscuglio di 5 gr. di benzalfenilidrazone e 5 gr. di etere acetoacetico venne riscaldato in bagno di paraffina a 195-205° per tre ore. Dopo il raffreddamento la massa oleosa rossastra si rapprese lentamente trasformandosi in una densa poltiglia di piccoli mammelloni, che venne stemperata con alcool, filtrata, lavata sul filtro con alcool e ricristallizzata dall'alcool bollente fino a punto di fusione costante.

Le analisi diedero dei numeri che corrispondono abbastanza bene a quelli richiesti dalla formula $C_{21}H_{16}O_2N_2$.

In due determinazioni crioscopiche, usando come solvente il benzolo, si trovarono per il peso molecolare i numeri 305 e 308; per la formula precedente si calcola il peso molecolare 328.

La formazione di un composto $C_{21}H_{16}O_2N_2$ si può interpretare ammettendo che una molecola di idrazone reagisca con due molecole di etere acetoacetico eliminando due molecole di acqua e due molecole di alcool secondo l'equazione:

$$C_{13}H_{12}N_2 + 2C_6H_{10}O_3 = C_{21}H_{16}O_2N_2 + 2C_2H_6O + 2H_2O.$$

La sostanza cristallizza dall'alcool in laminette bianche di splendore madreperlaceo fusibili a 140-140,5°; è insolubile in acqua, solubile in alcool, etere, ligroina, alcool amilico, solubilissima in etere acetico, benzolo e clo-

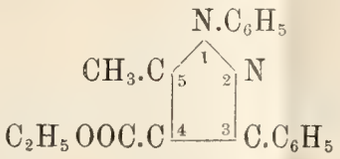
roformio. È insolubile in acido cloridrico concentrato anche a caldo; si scioglie bene anche a freddo in acido solforico concentrato con intensa colorazione rossa. Riscaldata all'ebullizione con soluzione concentrata di potassa caustica, si trasforma in un composto bianco che dall'alcool si separa in cristalli fusibili a 112-113°.

Per azione del bromo in soluzione cloroformica a temperatura ordinaria si ebbe un composto fusibile a 160°, che dall'alcool cristallizzava in bellissimi aghi lunghi e bianchi contenenti secondo due determinazioni concordanti 20,5 per cento di bromo. Dato il piccolo numero di fatti, che ho potuto raccogliere sul composto in questione, mi astengo dall'esporre ipotesi intorno alla sua struttura chimica.

Completamente chiarita è invece la costituzione dei composti che si ottengono dai fenilidrazoni delle aldeidi aromatiche e l'etere acetoacetico in presenza di cloruro di zinco. In queste condizioni la reazione procede per tutti gli idrazoni finora studiati in modo analogo; una molecola di idrazone reagisce con una molecola di etere acetoacetico eliminando una molecola di acqua e due atomi di idrogeno: col benzalfenilidrazone si ha per esempio l'equazione:

$$C_{13}H_{12}N_2 + C_6H_{10}O_3 = C_{19}H_{18}O_2N_2 + H_2O + H_2.$$

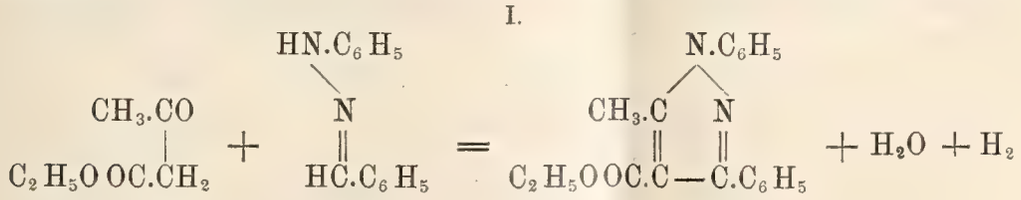
Il composto $C_{19}H_{18}O_2N_2$ è stato riconosciuto identico all'*eetre etilico dell'acido 5-metil-1,3-difenilpirazol-4-carbonico*:



ottenuto per la prima volta da L. Knorr ed A. Blank [1] per azione della fenilidrazina sull'etere acetbenzalacetico. Saponificato con potassa alcoolica il nostro composto fornisce un acido $C_{17}H_{14}O_2N_2$ che fonde esattamente a 194° come l'acido 5-metil-1,3-difenilpirazol-4-carbonico di Knorr e Blank.

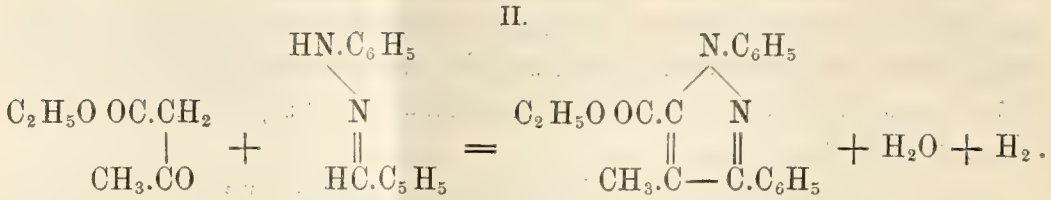
La condensazione dell'etere acetoacetico col benzalfenilidrazone può condurre a due derivati pirazolici di costituzione differente, secondo che alla formazione dell'acqua prende parte, oltre l'atomo di idrogeno del gruppo metilenico dell'etere, l'atomo di idrogeno immidico, oppure l'atomo di idrogeno metinico dell'idrazone. Queste due possibilità sono espresse dagli schemi seguenti:

I.



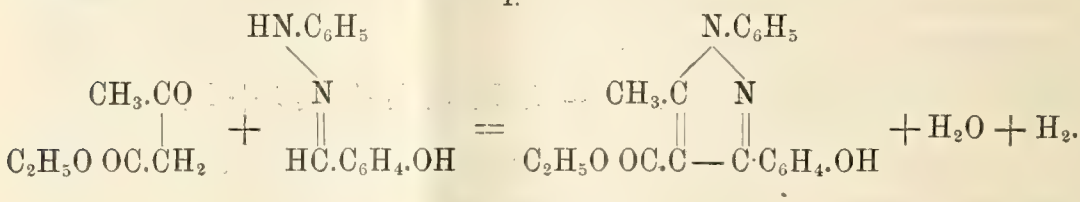
[1] B. *18*, 932.

II.

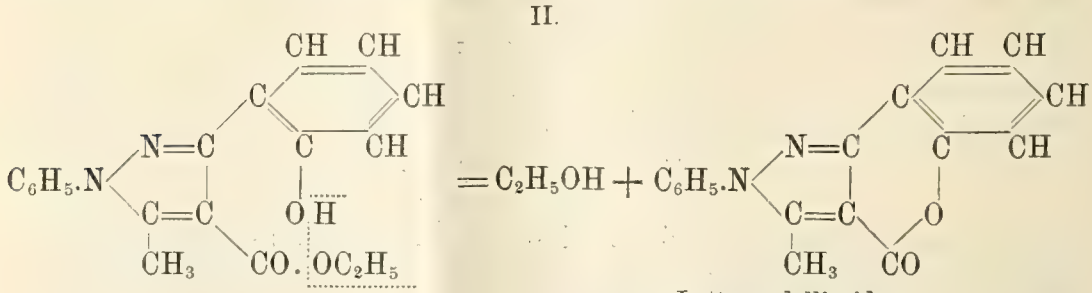


La costituzione del composto ottenuto dimostra che la reazione procede nel senso indicato dallo schema I. Ciò è confermato dai risultati delle esperienze con l'idrazone dell'aldeide salicilica, il quale riscaldato con etere acetoacetico in presenza di cloruro di zinco fornisce, per eliminazione di una molecola d'acqua e di una molecola di alcool, il lattone di un acido fenilmetilossifenilpirazolcarbonico. Ora la formazione del lattone dimostra che nell'acido il gruppo ossifenile ed il carbossile si trovano rispettivamente nelle posizioni 3 e 4. Le due fasi della reazione fra l'o-ossibenzalfenilidrazone e l'etere acetoacetico si possono quindi rappresentare mediante gli schemi seguenti:

I.



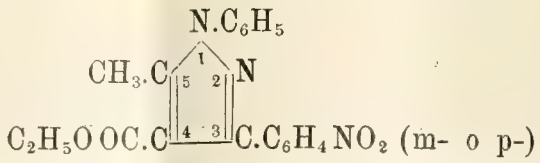
II.



Lattone dell'acido
5-metil-1-fenil-3-ossifenilpirazol-4-carbonico

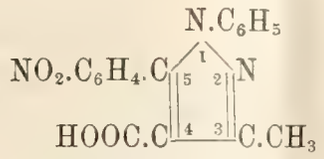
Dal lattone per azione della potassa alcoolica si ottiene l'acido libero, che per riscaldamento o per azione dei cloruri acidi perde facilmente una molecola d'acqua rigenerando il lattone.

Come ho accennato più sopra anche i fenilidrazoni delle aldeidi m-, e p-nitrobenzoica reagiscono in modo analogo con l'etere acetoacetico fornendo i corrispondenti nitroderivati dell'etere dell'acido metildifenilpirazolcarbonico. A questi derivati si può assegnare per analogia la formula di costituzione seguente:



Etere etilico dell'acido 5-metil-1-fenil-3-(m- o p-nitrofenil)-pirazol-4-carbonico.

Entrambi gli eteri forniscono per saponificazione con acido solforico concentrato i corrispondenti nitroacidi, i quali, come i composti suaccennati, cristallizzano bene dall'alcool e dal benzolo. Due altri acidi metilfenilnitrofenilpirazolcarbonici furono ottenuti da L. Knorr e Fr. Jödicke [1] per azione della fenilidrazina sugli eteri o- e p- nitrobenzoilacetoacetici. La costituzione di questi nitroderivati corrisponde allo schema seguente:



Acido 3-metil-1-fenil-5-(2- o 4-nitrofenil)-pirazol-4-carbonico.

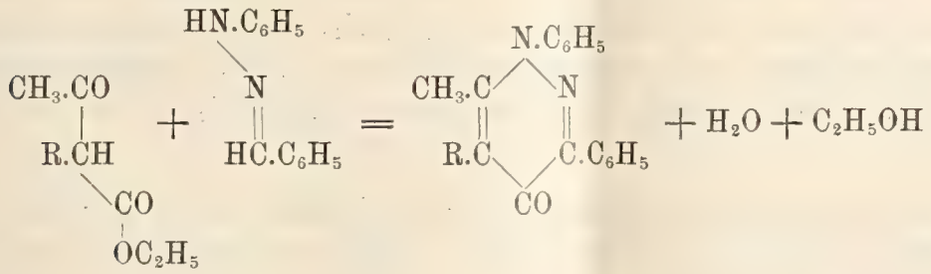
Come si può facilmente rilevare, il mio metodo sintetico non può condurre a derivati pirazolici contenenti due gruppi fenilici nelle posizioni 1 e 5. Negli acidi difenilpirazolici ottenuti dagli idrazoni delle aldeidi aromatiche i gruppi fenilici debbono necessariamente occupare le posizioni 1 e 3 e solo può variare la posizione rispettiva del metile e del carbossile.

Come ho fatto notare più sopra, i composti che si formano nella reazione fra gli idrazoni e l'etere acetoacetico sono identici a quelli che si ottengono col metodo di Knorr e Blank per azione della fenilidrazina sui prodotti di condensazione delle aldeidi con l'etere acetoacetico. Mentre però a causa della poca accessibilità di questi prodotti di condensazione la reazione di Knorr e Blank non fu applicata che al solo etere acetbenzalacetico, il metodo da me scoperto, il quale si basa sull'impiego di sostanze accessibilissime e di facile preparazione, si può annoverare sin da ora fra i processi generali più importanti per la sintesi di derivati del pirazolo. Ho già iniziato una nuova serie di ricerche sintetiche coi fenil- e tolilidrazoni di altre aldeidi aromatiche e grasse.

Mi propongo inoltre di istituire delle esperienze con gli eteri alchilacetoacetici:

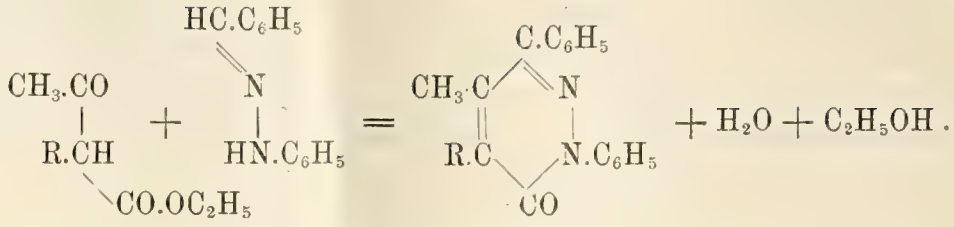
$$CH_3.CO.CH(R).COOC_2H_5$$

dai quali, non essendo possibile, come è facile rilevare, la formazione di composti pirazolici, si potrebbero ottenere derivati del piridazone secondo gli schemi seguenti:



[1] B. *18*, 2256.

oppure:



Le ricerche saranno estese anche ad altri acidi chetonici.

Chimica. — *Nuove ricerche sui derivati idrossilamminici dei chetoni del tipo* R.CH:CH.CO.CH:CH.R [1]. Nota di GAETANO MINUNNI e R. CIUSA, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In una Nota preliminare pubblicata parecchi mesi or sono [2] furono comunicati i primi risultati delle nuove ricerche intraprese l'anno scorso in questo Istituto sui derivati idrossilamminici dei chetoni del tipo del dibenzalacetone e particolarmente sui composti che si ottengono da questi chetoni per azione dell'idrossilammina in soluzione alcoolica ed in presenza di acetato sodico. In queste condizioni il chetone reagisce con due molecole di idrossilammina eliminando una molecola d'acqua. Questa reazione, già studiata [3] col dibenzalacetone, col difurfuralacetone, col dipiperonalacetone, fu ora estesa al disalicilidenacetone; essa fornì in tutti i casi prodotti analoghi e può essere quindi considerata come generale per i chetoni del tipo R.CH:CH.CO.CH:CH.R. Dal dibenzalacetone si ottennero due composti isomeri dalla formula $C_{17}H_{18}O_2N_2$. Questi corpi, ai quali fu dato il nome di α- e β- dibenzalacetonidrossilaminossima, risultano per addizione di una molecola di idrossilammina alla dibenzalacetonossima e contengono entrambi, come fu già dimostrato sperimentalmente da uno di noi, oltre al gruppo ossimico $=NOH$, il residuo idrossilamminico $-NHOH$.

Allo scopo di chiarire la costituzione dell'α-derivato che rappresenta il prodotto principale della reazione, credemmo conveniente studiarne il comportamento coi riducenti ed operando con sodio ed alcool amilico bollente ottenemmo una base dalla formula $C_{17}H_{18}N_2$, che fu già descritta nella Nota preliminare e che evidentemente si forma in una seconda fase della reazione per eliminazione d'acqua dall'amina $C_{17}H_{16}(NH_2)(NHOH)$. Il pro-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università di Sassari.

(2) Gazz. *34*, II, 373.

(3) Gazz. *27*, II, 263; *29*, II, 387 e 404.

dotto finale della riduzione può essere un derivato della pirazolidina (I) oppure un derivato dell'idrazoetano (II).

$$\overset{\text{I}}{\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CH_2.CH.CH:CH.C_6H_5 \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\;\; | \\ \quad HN\text{———}NH \end{array}} \qquad \overset{\text{II}}{\begin{array}{l} C_6H_5.CH_2.CH\text{—}CH.CH:CH.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\;\; | \quad\;\; | \\ \qquad\qquad HN\text{——}NH \end{array}}$$

Ci sembrò che la questione poteva essere risolta sottoponendo il composto $C_{17}H_{18}N_2$ all'ossidazione, la quale avrebbe dovuto condurre nel primo caso ad un derivato pirazolico a costituzione conosciuta. Però i nostri numerosi tentativi per ossidare la base $C_{17}H_{18}N_2$ con mezzi blandi rimasero completamente infruttuosi; adoperando ossidanti energici si ottenne aldeide benzoica e prodotti resinosi. Si pensò allora di preparare la disalicilidenacetonidrossilaminossima, il cui prodotto di riduzione, contenendo radicali fenilici sostituiti, poteva considerarsi a priori come più facilmente ossidabile. La disalicilidenacetonidrossilaminossima si ottiene con ottimo rendimento facendo agire il cloridrato di idrossilamina sul sale sodico del disalicilidenacetone. Questo diossiderivato possiede una composizione analoga a quella della dibenzalacetonidrossilaminossima, fornisce un derivato tetrabenzoilico e per riduzione una sostanza cristallina che corrisponde alla base oleosa $C_{17}H_{18}N_2$ ottenuta per riduzione della dibenzalacetonidrossilaminossima. Nemmeno i tentativi per ossidare il nuovo prodotto di riduzione $C_{17}H_{16}N_2(OH)_2$ diedero risultati soddisfacenti. Le esperienze condussero quasi sempre a prodotti resinosi; solo operando con permanganato ed acido solforico, secondo le indicazioni di Knorr [1] si riuscì ad avere un prodotto cristallino, ma il rendimento era così minimo da rendere praticamente impossibile l'ulteriore studio della reazione, tanto più che gli stessi prodotti di riduzione si ottengono con rendimento abbastanza scarso.

Anche il comportamento dell'α-dibenzalacetonidrossilaminossima cogli ossidanti ha formato oggetto delle nostre ricerche. Operando con permanganato, oppure con nitrito di amile in soluzione eterea, abbiamo ottenuta una sostanza cristallina, la cui composizione corrisponde a quella dell'anidride di una diossima. A questa anidride può competere o la formula di una $\alpha\alpha'$-stirilfenilazossazina (I) oppure la formula di un $\alpha\alpha'$-stirilbenzilazossazolo (II).

$$\overset{\text{I}}{\begin{array}{l} C_6H_5.CH:CH.C.CH_2.C.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad\;\; \| \qquad\quad\;\; \| \\ \qquad\qquad\quad N\text{—}O\text{—}N \end{array}} \qquad \overset{\text{II}}{\begin{array}{l} C_6H_5.CH:CH.C\text{———}C.CH_2.C_6H_5. \\ \qquad\qquad\quad\;\; \| \qquad\quad\;\; \| \\ \qquad\qquad\quad N\text{—}O\text{—}N \end{array}}$$

Abbiamo infine creduto interessante sottoporre alla riduzione anche la β-dibenzalacetonidrossilaminossima, la quale, come fu dimostrato da uno di

[1] Ann. Chem. *279*, 220.

noi in un precedente lavoro [1] si forma anche per azione dell'acido cloridrico sull'α-derivato. Il prodotto di riduzione della β-idrossilaminossima è completamente diverso da quello dell'α-derivato, come dimostrano le proprietà dei rispettivi cloridrati, cloroplatinati e benzoilderivati.

Descrizione delle esperienze.

I. *Bromoderivato dell'* α*-dibenzalacetonidrossilaminossima.* — Per dimostrare la presenza di un doppio legame nell'α-derivato ne abbiamo studiato il comportamento col bromo. Si sospende 1 gr. di sostanza finamente polverizzata in poco cloroformio e, dopo aver riscaldato sino all'ebullizione, si aggiunge a gocce e scaldando moderatamente, una soluzione diluita di bromo in cloroformio finchè si ha la persistenza della colorazione rossastra. Si separa una sostanza bianca, cristallina, che fu ricristallizzata dall'alcool.

0,2098 gr. sost.: 0,1772 Ag Br (Br = 0,075404 gr.)
$C_{17}H_{18}O_2N_2Br$ Calcolato Br 36,19 Trovato Br 35,94.

Questo bromoderivato fonde a 172° con decomposizione, è abbastanza solubile in alcool metilico ed etilico, poco solubile a freddo in cloroformio, molto a caldo, poco solubile in etere acetico, insolubile in acqua ed in etere.

II. *Ossidazione dell'* α*-dibenzalacetonidrossilaminossima.* — Si sciolgono gr. 4,4 di α-derivato in una piccolissima quantità di acido cloridrico concentrato freddo, ed alla soluzione limpida si aggiunge una soluzione di un grammo di permanganato di potassio in 400 cm³ di acqua agitando continuamente e tenendo il recipiente durante l'operazione in un bagno d'acqua fredda. Si separa così una sostanza giallognola che viene purificata per cristallizzazione dall'alcool acquoso, da cui si separa in forma di cristallini gialli, solubili in quasi tutti i solventi organici, insolubile in acqua. La sostanza si rammollisce a 165° e fonde con decomposizione a 176°. Il rendimento è molto scarso.

0,1502 gr. sost.: 0,4268 gr. CO_2 ; 0,0757 gr. H_2O.
0,1025 gr. sost.: 10,2 cm³ N (27,7°, 746 mm).

$C_{17}H_{14}ON_2$	Calcolato	C 77,86 ;	H 5,34 ;	N 10,68
	Trovato	» 77,62	» 5,73	» 10,73

La stessa sostanza si ottiene per ossidazione dell'α-dibenzalacetonidrossilaminossima in soluzione eterea con nitrito di amile.

III. *Riduzione della* β*-dibenzalacetonidrossilaminossima.* — Il β-derivato sottoposto all'azione del sodio in soluzione di alcool amilico bollente fornisce, come il suo isomero, una base oleosa che galleggia sull'acqua, si scioglie poco nell'etere e non solidifica nemmeno per forte raffreddamento.

[1] Gazz. *29*, II, 404.

Il cloridrato si presenta come una polvere bianca, friabile, che fonde a 234° e che lasciata all'aria si trasforma in una massa giallastra vischiosa. Il cloroplatinato di colore giallo-rossastro forma prismi allungati, che fondono a 268°. Il cloroplatinato della base corrispondente ottenuta dall'α-derivato fonde a 225°.

Del nuovo prodotto di riduzione abbiamo preparato il *benzoilderivato* che fu purificato stemperandolo con poco alcool e ricristallizzandolo da un miscuglio di etere acetico e pochissimo alcool.

0,2264 sost.: 14,8 cm^3 N (8°,745 mm).
$C_{17}H_{17}N_2(CO\,C_6H_5)$ Calcolato N 7,91 Trovato 7,72.

Il benzoilderivato forma aghetti bianchi che si anneriscono a 260° e fondono a 290°; è solubilissimo nell'alcool metilico ed etilico, poco solubile nell'etere acetico e nel tetracloruro di carbonio, quasi insolubile nell'etere, nel benzolo e nella ligroina.

IV. *Disalicilidenacetonidrossilaminossima e derivati.* — Un composto analogo alla dibenzalacetonidrossilaminossima si ottiene facendo agire il cloridrato di idrossilamina sul sale sodico del disalicilidenacetone. Questo sale fu preparato secondo le indicazioni di Fabinji [1] e purificato per cristallizzazione dall'acqua.

Per preparare l'idrossilaminossima si scalda a ricadere per circa 3 ore una soluzione di 20 gr. del sale sodico del chetone e 9 gr. di cloridrato di idrossilamina in 200 cm^3 di alcool. Si filtra dal cloruro sodico e si abbandona la soluzione all'evaporazione spontanea per alcuni giorni, si ottiene così una sostanza bianca, cristallizzata in prismetti duri.

0,1814 gr. sost.: 0,4262 gr. CO_2, 0,0539 gr. H_2O.
0,2163 gr. sost.: 16,6 cm^3 N (12°,471 mm).

$C_{17}H_{16}O_2N_2(OH)_2$	Calcolato	C 64,96 ;	H 5,41 ;	N 8,91
	Trovato	» 64,07	» 5,23	» 8,88

Fonde con decomposizione a 207°, è pochissimo solubile in etere, benzolo, etere acetico, insolubile in ligroina ed acqua, poco solubile in alcool metilico ed etilico, dai quali si separa molto lentamente in bei prismetti duri, incolori. Si scioglie nella potassa e nell'acido cloridrico; la soluzione in acido solforico concentrato è colorata in rosso-sangue.

La disalicilidenacetonidrossilaminossima fornisce con facilità un *derivato tetrabenzoilico* che dall'alcool si separa in minutissimi cristalli duri.

0,2040 gr. sost.: 0,5529 CO_2 ; 0,0852 H_2O

$C_{17}H_{14}O_4N_2(COC_6H_5)_4$	Calcolato	C 73,97 ;	H 4,66
	Trovato	» 73,91	» 4,64

[1] D. R. P. 110521.

Fonde a 135°; si scioglie bene nell'alcool metilico ed etilico, poco in etere, benzolo ed etere acetico, è insolubile in ligroina.

V. *Riduzione della disalicilidenacetonidrossilaminossima.* — In un pallone munito di refrigerante ascendente si sciolgono 10 gr. di sostanza in 500 cc. di alcool amilico, ed alla soluzione bollente si aggiunge del sodio in pezzettini fino a tanto che esso non si scioglie che difficilmente. Il liquido assume dapprima una colorazione rossa, diviene poi quasi nero e verso la fine ritorna quasi incoloro. Dopo il raffreddamento si aggiunge dell'acqua e dell'acido acetico fino a reazione acida. Si scaccia quindi l'alcool amilico per distillazione con vapor d'acqua, si agita il residuo della distillazione con etere per eliminare le resine e le ultime tracce di alcool amilico, e quindi si alcanilizza con ammoniaca. Si estrae con etere, la soluzione eterea si agita per pochi minuti con cloruro di calcio e si filtra. Si separa dopo poco una sostanza bianca, cristallina che fu purificata per cristallizzazione dall'alcool.

0,1183 gr. sost.: 0,3124 gr. CO_2 ; 0,0694 gr. H_2O.
0,1051 gr. sost.: 9 cm^3 N (9°,752 mm).

$C_{17}H_{16}N_2(OH)_2$	Calcolato	C 72, 3 ;	H: 6, 4 ;	N 9,9
	Trovato	» 72,02	» 6,51	» 10,2

Il nuovo prodotto di riduzione si presenta in pagliette bianche, fonde a 191° con decomposizione, è poco solubile a freddo nell'alcool, molto a caldo; è pochissimo solubile in etere freddo ed in benzolo anche a caldo, si scioglie bene in etere acetico a caldo, difficilmente a freddo, è insolubile in ligroina, solubilissimo in acido acetico, cloridrico e solforico, come pure nell'idrato potassico.

Chimica. — *Posizione dei gruppi* $-NO_2$ *ed* $-NH_2$ *nei mononitro- ed aminoderivati dell'aldeide e dell'acido piperonilici* (1). Nota di Efisio Mameli, presentata dal Socio E. Paternò.

Nel corso delle mie precedenti ricerche (2) su numerosi derivati ottenuti dal piperonal, ho avuto occasione di preparare i nitrocomposti di alcuni di essi. Il loro studio mi ha fatto richiamare l'attenzione sui nitro- ed aminoderivati del piperonal e dell'acido corrispondente e ho dovuto accorgermi che la posizione delle catene azotate sostituenti in quelle molecole non era stata ancora rigorosamente dimostrata, nonostante le affermazioni che si ri-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Cagliari, giugno 1905.

(2) Gazz. chim. ital., 1904, *34*, I, 358; II, 170, 409; 1905, *35*, II, 32 — Atti Accad. Lincei, 1904, *13* I, 717; II, 315, 611.

scontrano in proposito in alcune memorie o trattati, e che non erano giustificate da fatti sperimentali.

Io ho voluto riprendere in esame tali corpi e, in questa Nota, mi propongo di completare lo studio dei mononitroderivati finora ottenuti per nitrazione diretta dall'aldeide e dall'acido piperonilici e dei corrispondenti aminoderivati.

Essi sono i seguenti:

1°). L'aldeide nitropiperonilica o nitropiperonal $CH_2{\cdot}O_2{\cdot}C_6H_2{<}^{NO_2}_{CHO}$, p. f. = 95°,5 secondo Fittig e Remsen (1), che l'ottennero per i primi dall'azione dell'acido nitrico sull'idropiperoina e sul piperonal. Variando alquanto le condizioni di tale reazione, questo corpo fu preparato anche da Liebermann e Haber (2) e recentemente da Ciamician e Silber (3), che trovarono il p. f. = 97°. Di questa nitroaldeide si conoscono il fenilidrazone, l'ossima e l'aminossima con i nitrili corrispondenti (4), un prodotto di riduzione: il metilendiossiantranile $CH_2{\cdot}O_2{\cdot}C_6H_2{<}^{N}_{CH}{>}O$ p. f. 110°,5 (5), un prodotto di trasposizione: l'ac. nitrosopiperonilico $CH_2{\cdot}O_2{\cdot}C_6H_2{<}^{NO}_{COOH}$ p. f. 160-165° (6), un altro di condensazione: l'ac. nitropiperonilacrilico $CH_2{\cdot}O_2{\cdot}C_6H_2{<}^{NO_2}_{CH:CH{\cdot}COOH}$ p. f. 240°, dal quale deriva per riduzione l'acido aminopiperonilacrilico p. f. 205-207° e l'anidride interna corrispondente $CH_2{\cdot}O_2{\cdot}C_6H_2{<}^{NH-CO}_{CH_2-CH_2}$ p. f. 253° (7).

2°). L'acido nitropiperonilico $CH_2{\cdot}O_2{\cdot}C_6H_2{<}^{NO_2}_{COOH}$ p. f. 172°, ottenuto per azione dell'acido nitrico sull'acido piperonilico da Jobst e Hesse (8).

3°). La nitrometilenpirocatechina $CH_2{\cdot}O_2{\cdot}C_6H_3{\cdot}NO_2$ p. f. 148°, ottenuta dagli stessi autori, nella reazione suddetta, insieme ad una dinitrometilenpirocatechina, della quale ultima, per il momento, non mi occupo.

In quanto agli aminoderivati di questi nitrocomposti, si conosce unica-

(1) Ann. der Chem. u. Pharm., 1871, *159*, 134.

(2) Ber. Deut. chem. Gesell., 1890, *23*, 1566; 1891, *24*, 624.

(3) Atti Accad. Lincei, 1902, *11*, I, 280; Gazz. chim. ital., 1903, *33*, I, 371.

(4) Haber, Ber. Deut. chem. Gesell., 1891, *24*, 625, 626.

(5) Friedländer e Screiber, Ber. Deut. chem. Gesell., 1895, *28*, 1385. Ho usato per questo corpo la formula analoga a quella dimostrata da Bamberger per l'antranile.

(6) Vedi nota (4) e inoltre: Ber. Deut. chem. Gesell., 1902, *35*, 1996.

(7) F. M. Perkin, Journ. chem. Soc., 1891, *59*, 157, 158.

(8) Ber. Deut. chem, Gesell., 1878, *11*, 1031; Ann. d. Chem. u. Pharm. 1879, *199*, 70, 73, 75.

mente l'aminometilenpirocatechina, ottenuta da Hesse [1], per riduzione dell'acido nitropiperonilico:

$$CH_2{\cdot}O_2{\cdot}C_6H_2{<}^{NO_2}_{COOH} \longrightarrow CH_2{\cdot}O_2{\cdot}C_6H_3{\cdot}NH_2$$

sotto forma di un olio colorato in bruno, di reazione fortemente alcalina, di cui egli preparò il cloridrato, l'ossalato e il solfato. Lo stesso autore dice d'aver ottenuto un prodotto identico a questo dalla riduzione della nitrometilenpirocatechina [2]:

$$CH_2{\cdot}O_2{\cdot}C_6H_3{\cdot}NO_2 \longrightarrow CH_2{\cdot}O_2{\cdot}C_6H_3{\cdot}NH_2$$

ma nè dell'uno, nè dell'altro, nè dei loro sali stabilì le costanti fisiche.

Le conoscenze, che si avevano sulla posizione del gruppo azotato sostituente in questi composti, si limitano ad alcune reazioni sul nitropiperonal e su due derivati da esso direttamente preparati.

Per azione dell'acetone o dell'acido piruvico sull'aldeide nitropiperonilica, in soluzione alcalina, Liebermann e Haber [3] ottennero il biossimetilenindaco $CH_2{\cdot}O_2{\cdot}C_6H_2{<}^{NH}_{CO}{>}C{=}C{<}^{NH}_{CO}{>}C_6H_2{\cdot}O_2{\cdot}CH_2$, la cui formazione è dovuta alla posizione orto del nitrogruppo rispetto al gruppo aldeidico, per analogia a quanto avviene nella sintesi dell'indaco dalla ortonitrobenzaldeide [4] e in altre reazioni analoghe [5].

F. M. Perkin [6], per due vie diverse, e cioè per nitrazione dell'acido piperonilacrilico o per condensazione dell'anidride acetica col nitropiperonal, ottenne l'acido nitropiperonilacrilico (I) e dall'etere metilico o etilico di questo, per riduzione con stagno e acido cloridrico, ebbe l'anidride etilaminopiperonil-ω-carbossilica (II), che ravvisò come un derivato della tetraidrochinolina:

$$\overset{(I)}{CH_2{\cdot}O_2{\cdot}C_6H_2{<}^{NO_2}_{CH:CH{\cdot}COOH}} \longrightarrow \overset{(II)}{CH_2{\cdot}O_2{\cdot}C_6H_2{<}^{NH\cdot CO}_{CH_2{\cdot}CH_2}}$$

in cui però rimaneva ignota la relazione di posizione tra il gruppo diossimetilenico e l'anello piridinico.

(1) Liebg's Annalen, 1879, *199*, 341.
(2) Loc. cit.
(3) Ber. Deut. chem. Gesell., 1890, *23*, 1566.
(4) Ber. Deut. chem. Gesell., 1882, *15*, 2860.
(5) Ber. Deut. chem. Gesell., 1886, *19*, 352.
(6) Journ. chem. Soc., 1891, *59*, 153, 159.

La stessa lacuna esiste nella reazione analoga, con la quale Haber [1] passò, per riduzione, dal chetone metilnitropiperonilacrilico (I), ottenuto per nitrazione del chetone metilpiperonilacrilico, a una diossimetilenchinaldina (II):

Friedländer e Schreiber [2], per riduzione dell'aldeide nitropiperonilica con stagno e acido acetico, ottennero il metilendiossiantranile $CH_2{\cdot}O_2{\cdot}C_6H_2{<}^{N}_{CH}{>}O$ p. f. 110°,5, con una reazione simile a quella, per cui si ottiene l'antranile dall'aldeide ortonitrobenzoica [3] e ad altre analoghe.

Infine, il nitropiperonal conferma il suo comportamento di ortonitrobenzaldeide per le reazioni negative, che ottennero Angelico e Fanara [4] con i sali dell'acido nitroidrossilaminico e per la trasformazione, sotto l'azione della luce, in acido nitrosopiperonilico, come dimostrarono Ciamician e Silber [5].

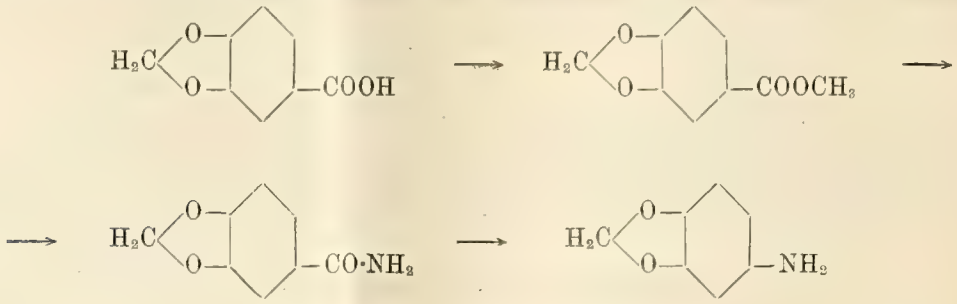
Da quanto era noto finora, si sapeva dunque che, nella nitrazione del piperonal, il gruppo NO_2 entrava in posizione orto rispetto al gruppo aldeidico; ma non era determinata quale delle due possibili posizioni orto effettivamente occupasse, ossia se dava luogo a un 6-nitropiperonal (I) o a un 2-nitropiperonal (II):

Di fronte a tutti i corpi che ho nominato e nei quali non era stata stabilita la posizione del gruppo azotato sostituente, si conosceva solo, in questo campo, un aminoderivato, in cui tale posizione era ben determinata: la 1 amino- 3·4 metilenpirocatechina, ottenuta per una doppia via, che ne stabiliva con certezza la costituzione.

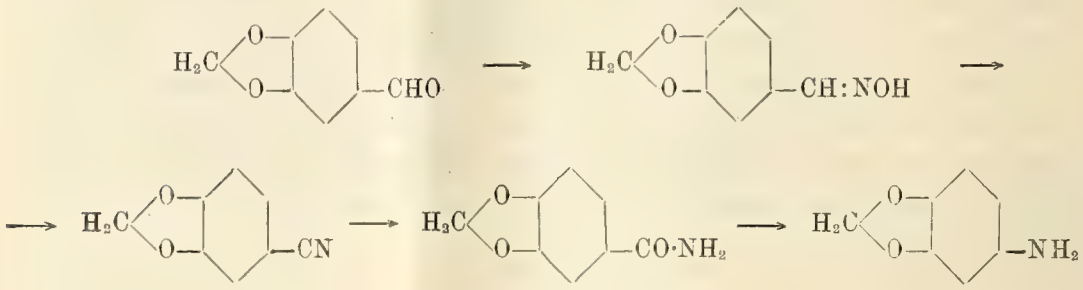
Essa era stata preparata dapprima da Van Ling [6], che, ripetendo e modificando precedenti esperienze di Van Loo, fece agire l'ammoniaca, in tubi chiusi, sull'etere metilico o etilico dell'acido piperonilico e pervenne

(1) Ber. Deut. chem. Gesell., 1891, *24*, 623.
(2) Ber. Deut. chem. Gesell., 1895, *28*, 1385.
(3) Ber. Deut. chem. Gesell., 1882, *15*, 2105.
(4) Gazz. chim. ital., 1901, *31*, II, 33.
(5) Ber. Deut. chem. Gesell., 1902, *35*, 1996; Atti Accad. Lincei, 1902, *11*, I, 280; Gazz. chim. ital., 1903, *33*, I, 362-372.
(6) Rec. trav. Pays Bas, 1897, *16*, 46.

alla piperonilamide e da questa, per azione degli ipobromiti alcalini, alla 1 amino- 3·4 metilenpirocatechina:



In seguito, Rupe e Majewski [1], ossidando con acqua ossigenata in soluzione alcalina, il nitrile della piperonalossima, passarono anch' essi all'amide dell'acido piperonilico e da questa, per azione dell' ipobromito di sodio, alla suddetta 1 amino- 3·4 metilenpirocatechina:



Quest'amina è stata descritta come una sostanza cristallizzata p. f. 44°, p. e. 145° a 16 mm. Abbiamo visto invece che Hesse, per riduzione dell'acido nitropiperonilico, aveva ottenuto un'amina, sotto forma di olio bruno alcalino, di cui non aveva indicato le costanti fisiche. Mancavano inoltre le costanti dei sali sì dell' una che dell'altra amina. Questi due corpi non erano stati quindi completamente studiati, nè tanto meno dimostrati identici, per quanto si trovino talvolta indicati come tali [2].

E fu appunto lo studio comparativo fra questi due prodotti di provenienza diversa, che mi condusse alla soluzione del quesito propostomi.

Nel nitropiperonal, nell'acido nitropiperonilico e nella nitrometilenpirocatechina, intorno al nucleo benzenico centrale, esistono dei gruppi sostituenti con funzionalità diversa. Trasformando o eliminando tali gruppi, a seconda dei casi, ho potuto stabilire le relazioni esistenti fra le formule di ciascuno di questi corpi, sia rispetto a quelle degli altri due, come rispetto a quelle

(1) Ber. Deut. chem. Gesell., 1900, *33*, 3403.

(2) Richter, *Lexikon der Kohlenstoff-Verbindungen*, (1900), 405. — Supplement I, (1901), 48.

di altri derivati di costituzione già nota; e, dal complesso di queste relazioni, dedurre la posizione del gruppo NO_2 nella molecola.

Dividerò pertanto le ricerche eseguite in tre serie a seconda che esse interessano:

a) il gruppo aldeidico o il carbossilico,

b) il gruppo nitro,

c) il gruppo diossimetilenico.

La prima serie di queste reazioni, intesa a trasformare o ad eliminare il gruppo aldeidico del nitropiperonal o quello carbossilico dell'acido nitropiperonilico, mi permisero di stabilire le relazioni esistenti fra i tre corpi in esame. Così, ossidando il nitropiperonal, ciò che non era stato fatto prima da altri, ottenni l'acido nitropiperonilico p. f. 172°, identico a quello ottenuto da Jobst e Hesse nella nitrazione dell'acido piperonilico. Decomponendo poi, col calore, l'acido nitropiperonilico o il suo sale di calcio, ebbi la nitrometilenpirocatechina. Inoltre, son riuscito a passare direttamente dal nitropiperonal alla nitrometilenpirocatechina, distillando la soluzione alcalina del primo di questi prodotti, in corrente di vapor d'acqua.

Questi tre corpi adunque, potendosi trasformare l'uno nell'altro:

$$\nearrow \quad CH_2{\cdot}O_2{\cdot}C_6H_2{<}^{NO_2}_{COOH} \quad \searrow$$

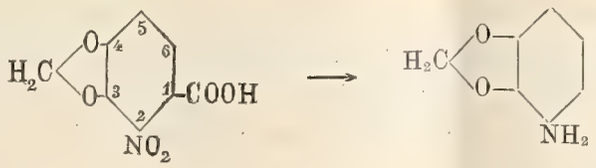
$$CH_2{\cdot}O_2{\cdot}C_6H_2{<}^{NO_2}_{CHO} \longrightarrow CH_2{\cdot}O_2{\cdot}C_6H_3{\cdot}NO_2$$

debbono mantenere il gruppo NO_2, il quale non ha preso parte alle reazioni ora indicate, nella medesima posizione rispetto agli altri gruppi sostituenti, contenuti nella loro molecola.

Stabilito questo primo fatto, le reazioni delle altre due serie potevano essere condotte su l'uno o sull'altro dei tre corpi in esame indifferentemente.

Intanto, i casi d'isomeria possibili per l'acido nitropiperonilico p. f. 172° e per i suoi derivati si riducevano a due, perchè il gruppo NO_2 poteva occupare solamente la posizione 2 o la posizione 6. Nel primo caso si doveva arrivare, per riduzione, secondo la reazione di Hesse già citata [1], a una 2 amino- 3·4 metilenpirocatechina (I) e nel secondo a una 6 amino- 3·4 metilenpirocatechina (II):

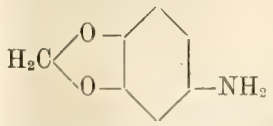
(I)



(II)

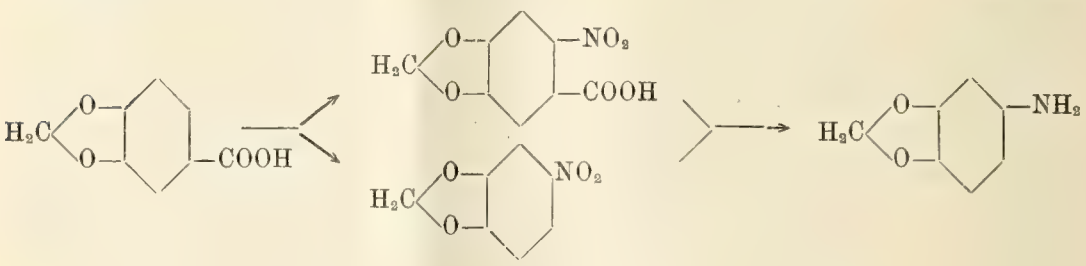
[1] V. pag. 425.

e in quest'ultimo caso, poichè le posizioni 1 e 6 sono simmetriche rispetto al gruppo diossimetilenico 3·4, avrei dovuto ottenere un'amina identica all'altra già nota e ben definita, preparata da Rupe e Majewski e da Van Ling dalla piperonilamide:



I fatti dimostrarono appunto che questa seconda ipotesi era la vera. Riducendo l'acido nitropiperonilico, con stagno e acido cloridrico, ho ottenuto un corpo, che dalle poche reazioni e analisi finora eseguite, suppongo debba essere l'acido amidopiperonilico, o acido metilendiossiantranilico, il quale si presenterebbe con caratteri differenti dall'acido metilendiossiantranilico finora conosciuto (1), e del quale mi riservo di continuare lo studio. Ma dalla stessa reazione ottenni inoltre, come Hesse, un olio bruno di reazione alcalina, ch'io però potei riuscire a cristallizzare e poi purificare. Il suo p. f. = 44° coincideva con quello dell'amina ottenuta dalla piperonilamide. Confermai poi questa identità con il confronto delle costanti fisiche del cloridrato, del solfato e del picrato.

Anche il prodotto di riduzione della nitrometilenpirocatechina aveva gli stessi caratteri fisici; per cui venivano così stabilite con sicurezza le formule dei due prodotti, che si ottengono nella nitrazione diretta dell'acido piperonilico:

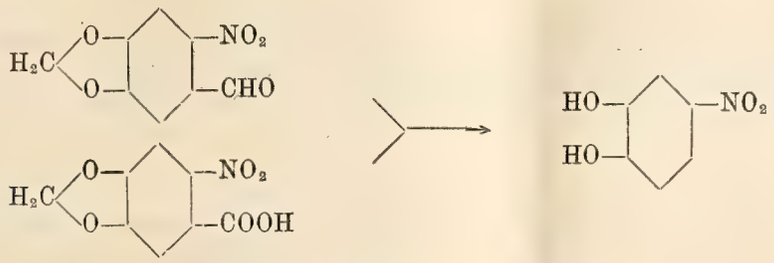


Per le reazioni sul diossimetilene, mi rivolsi a una proprietà caratteristica di questo gruppo, per la quale il piperonal e derivati si decompongono, se scaldati con acido cloridrico diluito in tubi chiusi, liberando carbonio e dando il difenolo corrispondente (2). Mi proponevo così di giungere a una nitropirocatechina, che mi avesse confermato i risultati precedentemente ottenuti. Ebbi infatti per decomposizione del nitropiperonal e dell'acido nitro-

(1) Ber. Deut. chem. Gesell., 1895, *28*, 1386.

(2) Ann. d. Chem. u. Pharm., 1871, *159*, 142; Bulletin de la Soc. chim. de Paris, 1871, *16*, 332; Gazz. chim. ital., 1888, *18*, 404; Journ. chem. Soc., 1890, *57*, 996, 1028.

piperonilico, nelle accennate condizioni, la 1 nitro- 3·4 pirocatechina:



la cui costituzione era stata già ben determinata in grazia dei diversi processi di preparazione, per mezzo dei quali era stata ottenuta. Infatti fu preparata successivamente da Benedikt ([1]), per azione dell'acido nitroso sulla pirocatechina, da Weselsky e Benedikt ([2]), per nitrazione diretta dello stesso difenolo, dalla « Chemische Fabrick auf Actien » ([3]), per ossidazione del paranitrofenolo con i persolfati e recentemente da Bamberger e Czerkis ([4]), per ossidazione con acido monopersolforico del meta- e del paranitrofenolo.

Dalle reazioni che ho esposto finora e che ho sviluppato schematicamente nella unita tavola, e sperimentalmente nella Nota che segue, risulta adunque che in tutti i mononitroderivati, ottenuti nella nitrazione diretta del piperonal e dell'acido piperonilico, il primo gruppo NO_2 va ad occupare la posizione 6 rispetto al gruppo aldeidico o carbossilico in 1 e al diossimetilene in 3·4; dando perciò luogo a derivati tetrasostituiti simmetrici.

Rimangono così fissate le formule di costituzione anche degli altri nitro- ed aminocomposti che derivano da questi ora studiati e ai quali ho accennato ([5]).

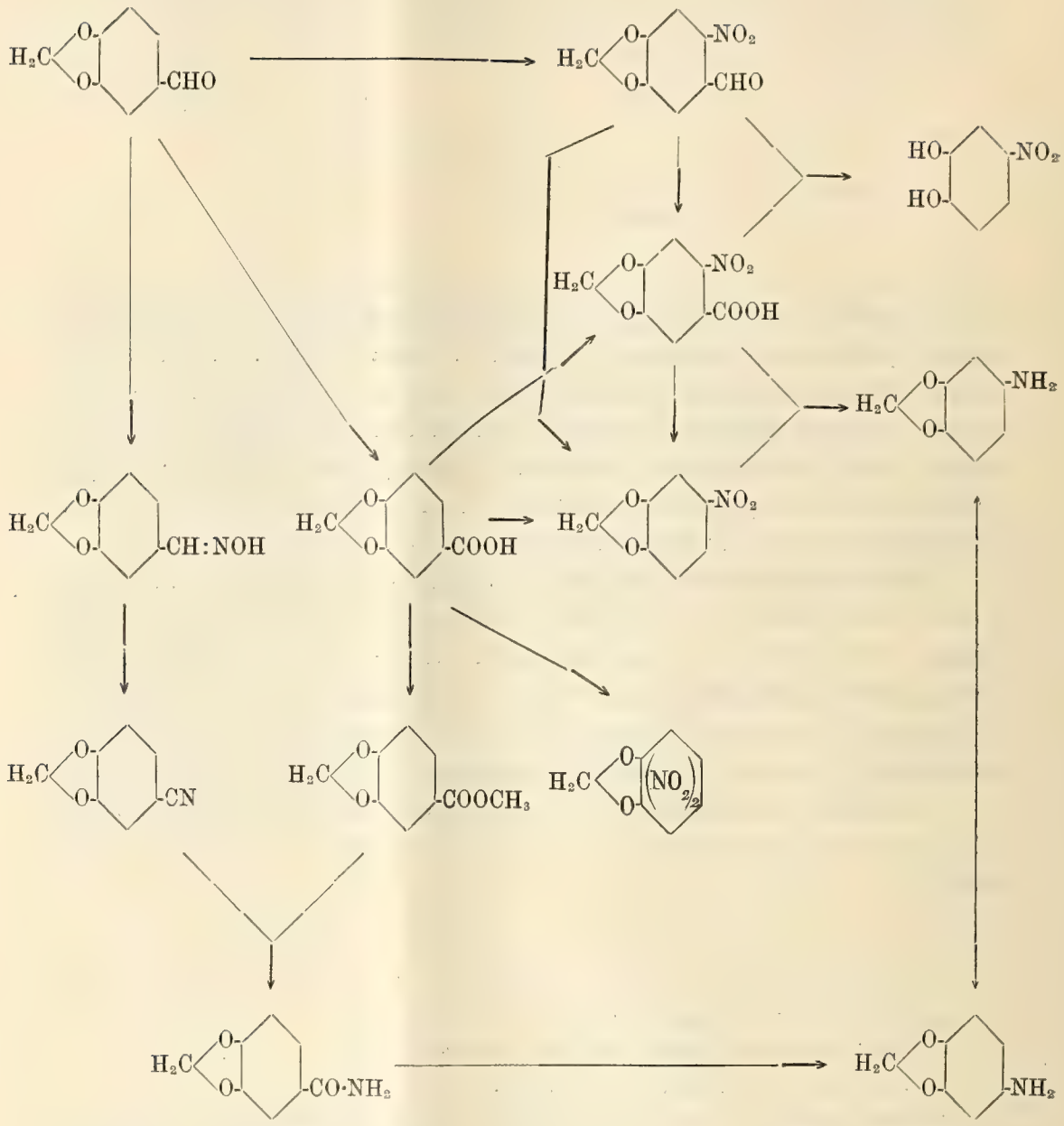
([1]) Ber. Deut. chem. Gesell., 1878, *11*, 362.

([2]) Monat. f. Chem., 1882, *3*, 386.

([3]) Ber. Deut. chem. Gesell., 1895, *28*, R, 693.

([4]) Journ. f. prakt. Chem., 1904, *68*, 480.

([5]) Correggendo le bozze di questa Nota, mi capita sott'occhio la memoria di Paul Herz, intitolata: *Ueber die Nebenreactionen bei der Darstellung des Piperonal-indigos und seine Oxydation*, contenuta nell'ultimo fascicolo dei « Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft » (*38*, 2853), pubblicato il 30 settembre 1905. In essa l'autore, trattando incidentalmente della costituzione del nitropiperonal (pag. 2860), ammette per questo corpo, in base a una elegante dimostrazione indiretta, la stessa formula che io, con metodo diretto, ho dimostrato nella presente Nota. Per stabilire la mia priorità in questo argomento, come negli altri trattati o annunziati nella presente Nota, faccio notare che i risultati a cui io son pervenuto furono comunicati alla Società chimica di Roma nella seduta del 23 luglio 1905 e riportati in sunto nel N. 13 dei Rendiconti di questa Società (pag. 126), che va unito al fascicolo II (parte II) della Gazzetta chimica Italiana, pubblicato il 2 settembre 1905.


H2C
O-
O-
-CHO
-NO2
-CHO
HO-
HO-
-NO2
-COOH
-NH2
-CH:NOH
-COOH
-NO2
-CN
-COOCH3
(NO2)2
-CO·NH2
-NH2

Chimica. — *Sopra la formazione elettrolitica degli iposolfiti* [1]. Nota di M. G. Levi e M. Voghera, presentata dal Corrispondente R. Nasini.

Da qualche tempo è oggetto di estese ed interessanti ricerche il comportamento elettrochimico dello zolfo, come pure la formazione e le trasformazioni che per via elettrochimica si possono ottenere con molti composti solforati: solfuri, solfiti, composti tionici, ecc., e la presente Nota ci darà occasione di passare brevemente in rassegna la letteratura sull'argomento, mano mano che se ne presenterà l'opportunità. Lo scopo delle nostre ricerche è quello di studiare i mezzi più opportuni per giungere alla formazione elettrochimica dell'acido iposolforoso o meglio dei suoi sali $M_x S_2 O_3$, composti che ancora per questa via non furono ottenuti o tutt'al più furono ottenuti per incidenza o per effetto di qualche reazione secondaria e sempre in minima quantità. Queste ricerche, che ci hanno già condotto a qualche risultato, ci sembrano avere un certo interesse sia dal punto di vista generale, pel contributo ch'esse possono portare a questo capitolo dell'elettrochimica dello zolfo, sia perchè l'acido iposolforoso ed i suoi sali per il modo di formazione e per il loro comportamento generale si presentano tra i più interessanti dei composti ossigenati dello zolfo, sia infine perchè ogni metodo nuovo di formazione elettrochimica serve a dimostrare sempre più l'alto significato che in tutto il campo delle trasformazioni chimiche hanno le reazioni e le trasformazioni degli ioni. Un accenno alla formazione elettrolitica dell'iposolfito sodico [2] si trova nel trattato di elettrochimica di Ahrens [3]: si tratta di ricerche dovute ad Andreoli, secondo le quali si ottiene iposolfito sodico per elettrolisi « indiretta » o « secondaria » di soluzioni di cloruro sodico e di bisolfito sodico separate da diaframmi porosi; non è fatto però alcun cenno sui particolari quantitativi dell'elettrolisi e sul rendimento. Tracce di iposolfito ottenne F. W. Durkee [4] elettrolizzando con 3 Amp. soluzioni di solfuro e solfidrato sodico: si ottiene all'anodo quantitativamente solfato sodico e come prodotti intermedî polisolfuri e iposolfito; dapprima non si ha all'anodo quasi affatto sviluppo d'ossigeno, poi la soluzione si colora in giallo per la formazione di polisolfuri e più tardi lo zolfo-ione che migra, cessa di reagire col solfuro e si scarica

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.

[2] Per non generar confusioni, notiamo che in tutto il corso del lavoro intendiamo identiche le denominazioni: iposolfito e tiosolfato corrispondenti alla formola $M_x S_2 O_3$, come del resto si trova nella maggior parte deí trattati.

[3] Ahrens, Handb. d. Elektrochemie (Stuttgart, Enke, 1903), pag. 449.

[4] F. W. Durkee, Ann. chem. Journ. 18, 525.

all'elettrodo precipitando al fondo del recipiente. La reazione è finita quando cessa il deposito di zolfo e comincia un forte sviluppo d'ossigeno. Il fatto della formazione di polisolfuro in quest'elettrolisi dimostra come in determinate condizioni lo zolfo anche allo stato di ione che migra o che si scarica, possa reagire o sciogliersi, se così si vuole, nel solfuro come fa quando si trova allo stato libero e come del resto era prevedibile data la maggiore tendenza a reagire degli elementi allo stato di ione. Interessantissime a questo proposito sono le ricerche di F. W. Küster sulla formazione dei polisolfuri per soluzione dello zolfo libero nei solfuri e sul comportamento di elettrodi a zolfo di fronte a soluzioni di solfuri (1). L'elettrolisi dei solfuri in condizioni diverse da quelle di Durkee già citate, eseguirono pure Brochet e Ranson (2) ottenendo la formazione di iposolfito in soluzioni diluite; quando le soluzioni sono concentrate il processo all'anodo è essenzialmente diverso.

Il concetto direttivo delle nostre esperienze si basa appunto sul fatto prevedibile della maggior facilità a reagire dello zolfo allo stato di ione in confronto dello zolfo allo stato libero. È noto come il metodo fondamentale più semplice per preparare l'iposolfito sodico (prendiamo sempre questo iposolfito come tipo) sia quello di far bollire una soluzione di solfito in presenza di fiori di zolfo; avviene presso a poco quello che succede nel passaggio da solfuro a polisolfuro, e cioè lo zolfo si scioglie nel solfito secondo la semplicissima equazione:

$$Na_2 SO_3 + S = Na_2 S_2 O_3 .$$

Si può anche in questo caso prevedere *a priori* che se lo zolfo viene fatto agire allo stato di ione, la reazione deve pure avvenire facilmente: sperimentalmente la cosa è realizzabile quando si elettrolizzino una soluzione di solfuro sodico ed una di solfito tenute separate da un diaframma in modo che il solfuro si trovi nello spazio catodico, il solfito nell'anodico; lo zolfoione migrerà all'anodo dove reagirà col solfito. Si intravede immediatamente che il maggiore ostacolo in quest'elettrolisi sarà l'ossidazione anodica tanto del solfito quanto dell'eventuale iposolfito formatosi, come pure la possibilità di altre trasformazioni da parte dell'ione SO_3'' che si scarica. E nell'accingerci allo studio di queste elettrolisi dovemmo appunto rivolgere particolarmente la nostra attenzione a tutte le possibili trasformazioni anodiche del solfito, che furono oggetto di estese ricerche da parte specialmente di F. Foerster e di A. Friessner (3). Le reazioni principali che possono avvenire all'anodo per elettrolisi di una soluzione di solfito, sono le seguenti:

(1) F. W. Küster e E. Heberlein, Zeitschr. f. anorg. Chem. 43, 53; F. W. Küster, ibid. 44, 431.

(2) Brochet e Ranson, Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 509 e 531.

(3) F. Foerster e A. Friessner, Berichte d. D. chem. Ges. 35. II, 2515, 1902; A. Friessner, Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 265.

I. Ossidazione del solfito a solfato per azione depolarizzante degli $\overline{S}\overline{O}_3$-ioni sulla scarica degli $O\overline{H}$:

$$\overline{S}\overline{O}_3 + 2O\overline{H} + 2\Theta = \overline{S}\overline{O}_4 + H_2O.$$

II. Formazione di ditionato per scarica parziale degli $\overline{S}\overline{O}_3$-ioni e loro polimerizzazione:

$$2\overline{S}\overline{O}_3 + 2\Theta = \overline{S}_2\,\overline{O}_6.$$

Questa formazione di ditionato che, come fanno osservare Foerster e Friessner, è analoga alla formazione del persolfato, è legata ad un potenziale anodico più elevato; con anodi a perossido di piombo si può avere un rendimento in ditionato superiore al 50 %. Secondo le ricerche di Friessner poi sul comportamento nell'elettrolisi di soluzioni di bisolfito sodico senza diaframma, oltre al solfato che si forma all'anodo, si ha anche formazione catodica di idrosolfito e di iposolfito. Per quanto riguarda il comportamento anodico di soluzioni di iposolfito nell'elettrolisi, risulta dalle ricerche di F. Faktor [1], di P. Pierron [2] e da quelle specialmente estesissime di C. I. Thatcher [3] che il prodotto principale di trasformazione anodica dell'iposolfito è il tetrationato:

$$2\overline{S}_2\,\overline{O}_3 + 2\Theta = \overline{S}_4\,\overline{O}_6.$$

Se altre trasformazioni avvengono, come deposito di zolfo, formazione di solfato, di solfito, ecc., esse sono tutte dovute a processi secondarî che avvengono soltanto in soluzione acida o in soluzione notevolmente alcalina.

Per le nostre esperienze che furono eseguite seguendo il concetto fondamentale già esposto precedentemente, adoperammo sempre una soluzione di solfuro sodico ed una di solfito preparate secondo i soliti metodi: per la soluzione di solfuro si saturò con idrogeno solforato un determinato volume di soluzione di soda al 40 %, si aggiunsero 2 volumi d'acqua e poi un altro volume di soluzione di soda; per la soluzione di solfito si saturarono dapprima 500 gr. di carbonato sodico cristallizzato con anidride solforosa e si aggiunsero poi altri 500 gr. di carbonato facendo bollire la soluzione. In tal modo la soluzione di solfuro che contiene sempre un po' di polisolfuro risultò contenente circa il 32 % di Na_2S, quella di solfito titolata con iodio risultò al 20 % di Na_2SO_3. Ambedue reagiscono alcaline sia per idrolisi, sia per lieve eccesso di alcali aggiunti; nè l'una, nè l'altra contenevano iposolfito non solo, ma anche mescolate e fatte bollire non davano luogo a formazione di iposolfito. La cella elettrolitica era costituita da un bicchiere della capacità di

(1) F. Faktor, Jahrb. d. Elektrochem. IX, 177.
(2) P. Pierron, Bull. Soc. chim. Paris, 21, 477, 1899.
(3) C. I. Thatcher, Zeitschr. f. phys. Chem. 47, 041.

circa $^1/_2$ litro chiuso da un tappo di sughero: un diaframma poroso Puckall della capacità di ca. 100 cc. sostenuto da un trepiedi di vetro costituiva lo spazio catodico e conteneva la soluzione di solfuro, il diaframma era chiuso pure da un tappo di sughero a debole tenuta per impedire spruzzi dei liquidi e conseguente mescolamento: attraverso due fori corrispondenti praticati nel tappo del bicchiere e nel tappo del diaframma passava il catodo; nello spazio anodico pure attraverso fori praticati nel tappo del bicchiere penetravano l'anodo, un termometro ed un tubo aduttore di gas per il quale si faceva gorgogliare nel liquido anodico una lenta corrente di idrogeno: questa aveva il doppio scopo di tener rimescolato il liquido e di mantenere un'atmosfera riducente in tutta la cella; nello spazio anodico si poneva la soluzione di solfito che si aveva cura di mantenere sempre leggermente alcalina. Se non si ha questa precauzione succede che non ostante la migrazione degli OH' dal catodo e non ostante l'idrolisi del solfito, la soluzione anodica diventa acida principalmente per l'ossidazione degli SO_3'' e la scarica degli SO_4'' e notoriamente in soluzione acida l'iposolfito si decompone con deposito di zolfo; non si ha invece decomposizione alcuna in soluzione alcalina. Con la cella erano inseriti nel circuito di 10 a 30 Volt secondo i casi, un opportuno Voltametro a rame ed un Volt-Amperometro Weston. Gli elettrodi adoperati furono sempre di platino liscio e la loro superficie di 12 cmq.

Eseguimmo dapprima diverse elettrolisi ed esperienze preliminari per orientarci sull'andamento generale delle cose e sui metodi analitici da seguire nell'esame del liquido anodico. Intanto nelle prime elettrolisi eseguite con intensità di due Ampères e a temperature varianti durante l'elettrolisi stessa da 30° a 45°, si notarono subito i fatti seguenti:

1) All'anodo non si ha che un debolissimo sviluppo d'ossigeno corrispondentemente alla prevedibile e preveduta ossidazione del solfito;

2) dopo anche 10 ore di elettrolisi non si riscontrano nel liquido anodico tracce di solfuro (reazione col nitroprussiato sodico) ed il liquido stesso rimane perfettamente limpido purchè sia fin dal principio nettamente alcalino;

3) dopo qualche ora di elettrolisi, le reazioni caratteristiche dell'iposolfito ne dimostrano la presenza nel liquido anodico in abbondante quantità.

Quali reazioni caratteristiche dell'iposolfito adottammo le seguenti che diedero tutte risultato positivo:

1) La soluzione anodica acidificata con acido cloridrico fino a scomposizione di tutto il solfito presente, diventa gialla e dà dopo qualche istante a freddo e più rapidamente a caldo un abbondante precipitato di zolfo:

$$Na_2 S_2 O_3 + 2HCl = 2Na Cl + H_2 O + SO_2 + S .$$

Questa reazione ha valore soltanto nel caso di assenza di solfuro e polisolfuro, e questa veniva ogni volta accuratamente constatata e nel caso ancora di

assenza di acidi tionici superiori ed in modo speciale del tritionico, ma di ciò vedremo tra breve.

2) La soluzione acidificata con acido acetico e trattata con soluzione di solfato di rame, dà dopo un certo tempo a freddo un abbondante precipitato giallo che per riscaldamento diventa bruno: questo precipitato raccolto su filtro e poi scaldato in capsulina di porcellana va gradatamente imbrunendo fino ad assumere un colore azzurro-nero con sviluppo di SO_2; riscaldando più fortemente si può vedere lo zolfo che abbrucia con fiamma azzurrognola. Il composto è un iposolfito doppio di rame e di sodio ([1]).

3) La soluzione neutralizzata con HCl diluito e trattata con soluzione di cloruro ferrico, dà una colorazione bruno-violacea non persistente dovuta forse ([2]) ad iposolfito di ferro.

4) Trattando una soluzione di nitrato di bismuto con alcune gocce del liquido anodico previamente neutralizzato, aggiungendo poi 10-15 cc. d'alcool (e acqua sufficiente perchè non si abbia intorbidamento) ed infine alcune gocce di soluzione di cloruro potassico, si ha dopo un certo tempo la separazione di cristalli gialli aghiformi dovuti a iposolfito doppio di bismuto e potassio ([3]).

Il problema più grave era quello di determinare quantitativamente l'iposolfito in presenza di solfato, di solfito, eventualmente di solfuro e di sali di acidi tionici: nelle prime elettrolisi non essendoci curati degli inconvenienti dovuti alla possibile formazione di questi ultimi, avevamo adottato come metodo di analisi il seguente consigliato nel caso di contemporanea presenza di solfuri, solfiti, iposolfiti, solfati ([4]).

Nel liquido da analizzare veniva prima constatata la completa assenza di solfuri per mezzo del nitroprussiato sodico, e qualora tracce di solfuri si fossero trovate (il che non avvenne che in uno o due casi), il liquido stesso veniva agitato con carbonato di cadmio ripetutamente fino a che il carbonato stesso rimaneva perfettamente bianco, si filtrava il solfuro di cadmio formatosi ed il carbonato rimasto in eccesso ed il filtrato veniva portato a volume. Un'aliquota veniva trattata con acido cloridrico all'ebollizione in corrente di anidride carbonica previa aggiunta di bicarbonato sodico fino a che non si aveva più odore di SO_2; si scomponevano così solfito e iposolfito presenti con deposito di zolfo; si filtrava e si determinava il *solfato* sotto forma di solfato di bario. Un'altra aliquota veniva completamente ossidata con acqua di bromo fino a colorazione gialla persistente; in tal modo il solfito e l'iposolfito vengono ossidati a solfato e determinando nel liquido risultante tutto il solfato

([1]) A. Friessner, loc. cit. p. 283; Treadwell, Lehrb d. analyt. Chemie, I, p. 301 (Deuticke, Leipzig und Wien, 1899).

([2]) Treadwell, loc. cit.

([3]) Treadwell, loc. cit.

([4]) Classen, Ausgewählte Meth. d. analyt. Chem. II, p. 266 (Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1903).

presente sotto forma di $BaSO_4$ si ottiene lo *zolfo totale*. In un'altra aliquota infine neutralizzata con acido acetico si titolavano con soluzione di iodio il *solfito e l'iposolfito insieme*.

I calcoli di quest'analisi sono possibili se non ci sono altre sostanze presenti che possano intralciarli in qualche modo, come potevano essere nel nostro caso sali di acidi tionici. E ci accorgemmo subito dai risultati inammissibili delle analisi che qualche cosa di simile ci doveva essere. Infatti la possibilità elettrochimica di formazione di composti tionici nelle nostre elettrolisi si doveva ammettere per le seguenti reazioni possibili:

1) $2\bar{S}\,\bar{O}_3' + 2\Theta = \bar{S}_2\,\bar{O}_6$ (acido ditionico)

2) $2\bar{S}_2\,\bar{O}_3' + 2\Theta = \bar{S}_4\,\bar{O}_6$ (acido tetrationico)

3) $\bar{S}_2\,\bar{O}_6 + \bar{S}^- + 2\Theta = \bar{S}_3\,\bar{O}_6$ (acido tritionico)

delle quali evidentemente la 2) e la 3) sono subordinate alla formazione già accertata di iposolfito secondo la reazione:

4) $\bar{S}\bar{O}_3 + \bar{S}^- + 2\Theta = \bar{S}_2\,\bar{O}_3$

data poi la reazione 2) si potrebbe anche pensare alla seguente:

5) $\bar{S}_4\,\bar{O}_6 + \bar{S}^- + 2\Theta = \bar{S}_5\,\bar{O}_6$ (acido pentationico).

Una prova fatta per l'acido ditionico ci convinse che in realtà un po' di ditionato si formava nel liquido anodico corrispondentemente ai risultati di Friessner già citati; restava poi ancora la possibilità di formazione degli altri composti e non si poteva più quindi prestar fede ai risultati ottenuti col metodo d'analisi già esposto [1]. Pensammo allora di ricorrere ad un altro metodo suggeritoci dalla solita equazione di scomposizione dell'iposolfito per mezzo degli acidi:

$$Na_2\,S_2\,O_3 + 2HCl = 2Na\,Cl + H_2\,O + SO_2 + S$$

e precisamente pensammo di scomporre un'aliquota del liquido anodico con HCl a caldo in corrente di CO_2: lo zolfo, la cui possibile ossidazione è impedita dall'atmosfera di CO_2, si raccoglie in seguito all'ebollizione sotto forma facilmente filtrabile; lo si raccoglie su filtro pesato, lo si lava rapidamente con acqua (l'alcool non serve bene), si asciuga in stufa ad acqua e si ripesa

[1] La prova per il ditionato (che del resto vale anche per gli altri composti tionici) venne fatta nel modo seguente: 50 cc. del liquido anodico vennero ossidati con acqua ossigenata concentrata e in soluzione alcalina, in tal modo si ossidano solfito ed iposolfito ma non l'eventuale ditionato che, come risulta anche dalle ricerche stesse di Friessner, è assai difficilmente ossidabile: la soluzione venne portata a secco a bagno-maria ed il residuo seccato in stufa a 120° fino a costanza di peso. Arroventato poi in capsula di platino, sviluppò anidride solforosa $Na_2\,S_2\,O_6 = Na_2\,SO_4 + SO_2$.

il filtro. Prima naturalmente di adottare il metodo per il nostro scopo eseguimmo alcune prove su soluzioni di iposolfito titolate con iodio: una prima prova eseguita lavando lo zolfo filtrato con alcool e nella quale si previde subito un po' di perdita perchè il liquido filtrava torbido, diede i seguenti risultati:

zolfo trovato = 12,1 % zolfo calcolato = 12,9 % per $Na_2 S_2 O_3 . 5H_2 O$.

In una seconda prova eseguita lavando con acqua si trovò il 12,35 % quindi circa il 0,5 % in meno del teorico: per il nostro scopo speciale il metodo d'analisi si poteva quindi considerare soddisfacente e l'adottammo senz'altro. L'unico dubbio che poteva sorgere era che lo zolfo precipitato nell'analisi del nostro liquido anodico non fosse tutto dovuto ad iposolfito, ma fosse in parte dovuto a composti tionici, come per es. a tritionato:

$$2Na_2 S_3 O_6 + 4HCl = 4NaCl + 2H_2 O + 5SO_2 + S ,$$

ma di questo dubbio tratteremo più avanti; a solfuri e polisolfuri non poteva naturalmente lo zolfo essere dovuto, perchè questi composti o non erano presenti, o si eliminavano per trattamento con carbonato di cadmio.

Eseguite tutte queste necessarie prove preliminari, iniziammo lo studio sistematico della formazione elettrolitica dell'iposolfito, studio che stiamo tuttora continuando. Diamo qui i risultati delle nostre elettrolisi:

Elettrolisi I^a (con diaframma).

Intensità di corrente	I	4 Amp.
Densità anodica di corrente	D_A	33,3 Amp. / 1 dmq.
Temperatura	T	60-70°
Tensione agli elettroidi	V	10 Volt. ca.
Durata		ore 5
Rame deposto nel Voltametro		gr. 22,6
Ampère — ora		19
Iposolfito trovato ($Na_2 S_2 O_3$)		gr. 6,948
Iposolfito teorico (gr. 2,95 per Amp. ora)		gr. 56,05
Rendimento		12,4 %

Elettrolisi II^a (con diaframma).

Intensità di corrente	I	2 Amp.
Densità anodica di corrente	D_A	16,6 Amp. / 1 dmq.

Temperatura	T	25°
Tensione agli elettrodi	V	6,4 — 6 Volt.
Durata		ore 10
Rame deposto		gr. 22,40
Ampère — ora.		18,9
Iposolfito trovato		gr. 7,414
Iposolfito teorico		gr. 55,755
Rendimento.		13,3 %

Elettrolisi III^a (con diaframma).

Intensità di corrente.	I	4-3,5 Amp.
Densità anodica di corrente	D_A	33,3-29,2 Amp. / 1 dmq.
Temperatura	T	25°
Tensione agli elettrodi	V	9-7,8 Volt.
Durata		ore 4
Rame deposto		gr. 17,67
Ampère — ora		14,92
Iposolfito trovato		gr. 5,77
Iposolfito teorico		gr. 44,01
Rendimento.		13,1 %

Elettrolisi IV^a (con diaframma).

Intensità di corrente.	I	2 Amp.
Densità anodica di corrente	D_A	16,6 Amp. / 1 dmq.
Temperatura	T	10°
Tensione agli elettrodi	V	7,5-7,8 Volt.
Durata		ore 8
Rame deposto		gr. 18,74
Ampère — ora		15,81
Iposolfito trovato		gr. 4,2
Iposolfito teorico		gr. 46,64
Rendimento.		9 %

N. B. In causa della bassa temperatura si dovettero, per quest'elettrolisi, adoperare soluzioni più diluite per impedirne la cristallizzazione.

Elettrolisi V^a (senza diaframma).

Per la determinazione dell'iposolfito un'aliquota del liquido elettrolizzato fu trattata ripetutamente con carbonato di cadmio, fino ad eliminazione di

tutto il solfuro (reazione col nitroprussiato), poi si determinò lo zolfo nel filtrato nel solito modo.

Intensità di corrente	I	2 Amp.
Densità anodica di corrente	D_A	16,6 Amp. / 1 dmq.
Temperatura	T	20°
Tensione agli elettrodi	V	6-7 Volt.
Durata		ore 8
Rame deposto		gr. 18,5
Ampère — ora		15,61
Iposolfito trovato		gr. 7,654
Iposolfito teorico		gr. 46,05
Rendimento		16,6 %

Elettrolisi VI^a (senza diaframma).

Condizioni analoghe alle precedenti.

Rame deposto	gr. 17,77
Ampère — ora	15
Iposolfito trovato	gr. 7,051
Iposolfito teorico	gr. 44,25
Rendimento	15,9 %

Dato che sia tutto iposolfito quello che si forma, o per meglio dire dato che lo zolfo che si precipita nell'analisi sia tutto dovuto ad iposolfito, i risultati delle nostre elettrolisi si lasciano brevemente così riassumere:

1) Non ostante la forte ossidazione anodica, la velocità della reazione $\overline{S}\,\overline{O}_3 + \overline{S} + 2\Theta = \overline{S}_2\,\overline{O}_3$ è tale da permettere la formazione di iposolfito in notevole quantità.

2) La densità anodica di corrente non sembra avere una grande influenza sul rendimento, l'elevarsi o l'abbassarsi troppo della temperatura sembrano diminuirlo [1]; il migliore rendimento fu ottenuto a 25° (con diaframma).

3) L'elettrolisi senza diaframma sembra, dal punto di vista del rendimento, essere più proficua di quella con diaframma.

Stiamo ora attendendo allo studio più particolareggiato della nostra reazione elettrolitica e dei diversi fattori che la possono influenzare: renderemo conto dei risultati in una prossima Nota; intanto riportiamo alcune altre espe-

[1] Nell'elettrolisi a temperatura più bassa (10°) bisogna tener conto che le soluzioni vennero diluite, e questa diminuzione di concentrazione può influenzare il rendimento per conto suo.

rienze che si resero necessarie a complemento delle nostre ricerche. Per avere dei dati di immediato confronto tra quella che chiameremo velocità di formazione elettrochimica e la velocità di formazione chimica dell'iposolfito, eseguimmo due prove a temperature diverse lasciando per diverse ore a contatto in recipienti chiusi una quantità pesata di fiori di zolfo depurato e lavato con soluzione di solfito sodico e determinando poi l'iposolfito formatosi sia col nostro solito metodo, sia raccogliendo e ripesando lo zolfo rimasto in eccesso: entro i limiti degli errori d'osservazione si trovarono risultati coincidenti:

I prova: gr. 0,988 di zolfo vennero lasciati per 24 ore a contatto con 50 cc. di soluzione di solfito sodico al 16 % agitando frequentemente alla *temperatura ambiente* (ca. 30°). Si formarono gr. 0,564 di iposolfito.

II prova: gr. 0,990 di zolfo con 50 cc. della stessa soluzione di solfito alla *temperatura di 50°* per 8 ore. Si formarono gr. 1,012 di iposolfito.

La velocità di formazione chimica è quindi molto inferiore a quella elettrochimica nei limiti di temperatura osservati.

Restava ora da risolvere la questione della possibile presenza di sali di acidi tionici oltre all'iposolfito nel liquido anodico e sopratutto la questione se lo zolfo che si precipitava a scopo analitico fosse tutto dovuto ad iposolfito; qualora ciò non fosse stato i nostri calcoli di rendimento venivano naturalmente ad essere affetti da errore.

Constatata già la presenza dell'iposolfito e del ditionato, i dubbî più forti potevano essere per il tri- ed il tetrationato (vedi le equazioni a pag. 439), sali tutti e due che trattati poi con acido cloridrico danno deposito di zolfo, il tritionato con facilità per reazione diretta, come già abbiamo accennato, il tetrationato probabilmente per azione indiretta:

$$Na_2 S_4 O_6 + 2H Cl = 2Na Cl + H_2 S_4 O_6$$
$$H_2 S_4 O_6 = H_2 SO_4 + SO_2 + 2S.$$

Ma forse anche direttamente, perchè è noto che le soluzioni di tetrationati si scompongono anche in soluzione neutra concentrata con deposito di zolfo ed in soluzione diluita si scompongono pure rapidamente quando essa sia acida o alcalina.

Ora pur non potendo escludere affatto la presenza del tetrationato nei nostri casi, certo essa pare assai poco probabile se si pensa che le nostre soluzioni anodiche fortemente alcaline, anche lasciate a sè per parecchi giorni, non accennavano minimamente ad intorbidarsi per deposito di zolfo; di più, date le speciali condizioni dell'elettroliti [1], non potrebbe essere che assai piccola la quantità di tetrationato formabile.

Ci occuperemo in ogni modo accuratamente della questione.

[1] Evidentemente essendo la formazione del tetrationato dovuta se mai ad ossidazione anodica dell'iposolfito, bisogna ricordare che nel nostro caso quest'ossidazione non può essere mai tanto notevole data l'azione depolarizzante del solfito presente.

Possiamo invece escludere assolutamente la presenza del tritionato, e questo in base ai fatti seguenti. Prima di tutto il tritionato sodico è un composto assai instabile in soluzione e che pare non acquisti una certa stabilità se non quando è cristallizzato [1], in secondo luogo poi, e questo lo esperimentammo noi, non si forma tritionato quando si elettrolizzano soluzioni di ditionato e solfuro separate da diaframma. Per fare quest'esperienza ci preparammo del ditionato di bario secondo il metodo di Welther e Gay-Lussac, facendo gorgogliare anidride solforosa in una sospensione di biossido di manganese in acqua; la soluzione filtrata venne trattata con soluzione di idrato di bario fino a reazione alcalina e rifiltrata fu fatta cristallizzare ripetutamente. Del composto ottenuto si determinò la perdita di peso per arroventamento e si trovò una corrispondenza sufficiente per il nostro scopo (circa l'1 % in meno) con la perdita che avrebbe subito il sale $Ba_2 S_2 O_6 . 2H_2 O$. La soluzione di una quantità pesata di questo sale fu trattata con l'equivalente quantità di solfato sodico e si ottenne così una soluzione di ditionato sodico ca. al 5 % che fu adoperata nella solita cella elettrolitica come liquido anodico; come liquido catodico nel diaframma si adoperò la solita soluzione di solfuro. Si eseguirono due elettrolisi alla temperatura di 25°, con intensità di 2 Amp., continuandole per 8 ore e mantenendo sempre alcalino il liquido anodico: si osservò all'anodo un abbondante precipitato di zolfo e dopo l'elettrolisi si notò, a differenza dei casi precedenti, nel liquido anodico filtrato una notevole reazione di solfuro; separato questo, per trattamento con carbonato di cadmio e fatta bollire la soluzione filtrata, con acido cloridrico non si ebbe neanche intorbidamento, segno questo evidente della mancanza di iposolfito e di tritionato.

Stiamo ora continuando le nostre esperienze e speriamo di poter render conto in una seconda Nota assai prossima dei risultati ottenuti.

Fisiologia. — *Ricerche sulla respirazione dei pesci.* Nota del dott. G. van Rynberk [2], presentata dal Socio L. Luciani.

Il meccanismo respiratorio.

Pochissimo, in complesso, si conosce della respirazione dei pesci. Gli antichi autori, anatomici e fisiologi, si limitarono alla descrizione morfologica degli organi periferici che concorrono ad essa e diedero poche e succinte osservazioni sul meccanismo della aspirazione e dell'espulsione dell'acqua dalla cavità orale e branchiale, e sul ritmo respiratorio. A queste notizie ben poco aggiunsero gli autori posteriori. Nulla o quasi si sa ancora

(1) Graham Otto, Lehrbuch d. Chemie, II, I, p. 754 (1878).

(2) Dall'Istituto di Fisiologia della R. Università di Roma. Lavoro eseguito nell'estate 1905, nella sezione di fisiologia della Stazione Zoologica di Napoli.

oggi dell' innervazione centrale dell'apparecchio respiratorio e poco più del chimismo degli scambii gazosi dei pesci, come degli animali acquatici in genere. Darò qui un breve cenno della non molto estesa letteratura speciale relativa ad esso.

Comincio col ricordare l'opera d' un vecchio zoologo francese, Duverney. Questi nel 1701, in una *Memoria sulla circolazione e respirazione dei pesci*, diede una descrizione minuziosa ed assai esatta della struttura dell'apparecchio branchiale e sua circolazione sanguigna, nonchè delle comunicazioni tra questa e il grande circolo. Enumerò poi gli organi che entrano in funzione nel meccanismo respiratorio: la bocca, le labbra, il faringe, gli opercoli, gli archi branchiali ecc., e determinò i loro attributi. Per quel che riguarda l' insieme del meccanismo respiratorio, distinse due momenti principali. In un primo, tutte le parti dell'apparecchio, la bocca, il faringe, l'arcata palatina, gli opercoli, le membrane e gli archi branchiali, si allargano e si dilatano: l'acqua entra per la bocca e ciò costituisce l' inspirazione. In un secondo momento tutte le parti enumerate ora, si avvicinano e si contraggono: l'acqua premuta da ogni dove, esce per le fissure branchiali: l'espirazione. A questa lucida esposizione, che vale però per i soli pesci ossei, poco o nulla si può aggiungere. Duméril (1807), in una *Memoria sul meccanismo respiratorio dei pesci*, completa la descrizione precedente per quel che riguarda i ciclostomi ed i selacei. Nelle lamprede la inspirazione e l'espirazione hanno luogo per gli sfiatatoi, Nelle raie invece la sola inspirazione ha luogo per questi. L'espirazione non si effettua per essi ma per le fessure branchiali, che come è noto, si trovano sotto al corpo.

Flourens (1830) ha cercato di dimostrare quanta importanza abbia l'acqua come fattore fisico nel meccanismo respiratorio dei pesci. Egli affronta l'antico problema perchè i pesci, che nell'acqua non respirano che l'aria, portati nell'aria muoiono per asfissia e lo risolve prontamente dimostrando che l'acqua ha l'ufficio di tener dilatate e distese le branchie, mentre queste all'aria s'afflosciano e si addossano l' una all'altra. Nell'acqua il pesce dispone dunque di poca aria e di una enorme superficie respiratoria, nell'aria invece di molta aria e di una superficie infinitamente minore. Flourens cerca poi di dimostrare col calcolo che per questo solo motivo, i pesci ci perdono a passar dall'acqua nell'aria. Infatti, quando ad un pesce estratto dall'acqua si tengono distese e separate le branchie, esso vive di più d' un altro cui non si faccia questa distensione. Perchè poi un pesce colle branchie così distese, non viva indefinitamente non dice. Poco tempo dopo, quasi contemporaneamente, Alessandrini (1835) e Duvernoy (1839) scoprirono nell'esistenza di speciali muscoli anche un fattore fisiologico della distensione e chiusura delle branchie, oltre a quello fisico per l'azione dell'acqua, indicato da Flourens. La membranella ove giacciono questi muscoli venne chiamata dal Duvernoy « diaframma branchiale ». In una successiva *Me-*

moria (1859) *sul meccanismo della respirazione dei pesci*, Duvernoy dà poi minutamente conto dell' importante ufficio di quel diaframma branchiale, sul quale non posso qui insistere. Invece voglio riportare un brano descrittivo dello stesso autore sul meccanismo generale della respirazione dei pesci: « L'acqua che va alle branchie penetra prima nella cavità orale, la cui apertura si apre a questo scopo mentre la sua capacità aumenta. L'acqua che vi si precipita trova, nel momento che la bocca si chiude in avanti ed il faringe indietro e mentre le pareti mobili della cavità orale si contraggono, cinque uscite per ogni lato: sono le aperture che conducono nella cavità branchiale comune. In questo secondo istante dunque, l'acqua inghiottita vi penetra, cacciando avanti a sè l'acqua che vi era entrata prima, e la quale fuoriesce immediatamente dall'uscita esterna che l'animale può a sua volontà aprire o chiudere; l'opercolo osseo o membranaceo. Vi sono dunque due movimenti, quello dell' introduzione dell'acqua nella cavità boccale per la dilatazione di questa. Poi segue il suo restringimento affinchè l'acqua, per una specie di deglutizione, passi nella cavità branchiale. Finalmente c'è il terzo atto: il diaframma branchiale si contrae e l'acqua viene spinta fuori della fessura branchiale ». È evidente che questa descrizione è fatta al tavolino, come l'espressione d' un ragionamento anatomico, ma non è basata sull'osservazione dell'apparecchio funzionante. Chiunque ha visto un pesce respirare tranquillamente si è potuto infatti convincere che l'apertura e la chiusura della bocca e delle fessure branchiali esterne sono non successive ma contemporanee. E nemmeno la frase letterariamente felice di « deglutizione deviata o laterale » colla quale Duvernoy sintetizza la sua descrizione, può salvar questa dalla critica d'esser ben poco corrispondente al vero e ben inferiore a quella, data più d' un secolo prima, dal suo quasi omonimo Duverney, riportata più sopra. Eppure essa è stata copiata dalla maggior parte degli autori successivi.

Ma andiamo innanzi. I contributi fino ad ora analizzati formano in fondo ben poca cosa e mettendo insieme tutto ciò che P. Bert (1870) nella sua *Fisiologia comparata della respirazione*, ha compilato, in base alle ricerche altrui e proprie, non si hanno ancora che cognizioni frammentarie e deficienti. Pur tuttavia l'opera di Bert è originale e innovatrice in molti punti, sicchè voglio dedicare ad essa una più minuta analisi. In due soli capitoli Bert parla dei pesci: in quello sul meccanismo respiratorio, ed in quello sul numero dei movimenti respiratorii, nelle diverse specie animali. Nel primo di questi punti del suo libro, Bert intraprende a dimostrare falsa la descrizione di Duvernoy, e nel far ciò introduce nello studio della respirazione dei pesci ossei un' innovazione feconda di risultati: vi applica cioè il metodo grafico. Introduce nella fessura branchiale esterna un palloncino di gomma, un altro nel faringe, e talora un terzo nella bocca. I palloncini mediante tubi, sono in comunicazione con dei piccoli tamburi di Marey, le

cui aste scriventi segnano i movimenti dei rispettivi organi ove sono stati introdotti i palloncini. Egli ottiene così tre curve dei movimenti respiratorii, dalle quali è facile rilevare che la contrazione, la chiusura, il restringimento della bocca, del faringe e dell'opercolo, nella sistole respiratoria, nell'espirazione insomma, sono non successivi, ma contemporanei. Parimenti non successivi, ma contemporanei, sono il rilasciamento, la dilatazione, l'apertura dei tre organi detti, nella diastole respiratoria, nell'inspirazione insomma.

In base a queste curve Bert fa le seguenti considerazioni. Innanzi tutto, egli dice, è evidente che esistono due soli movimenti respiratorii. Nel primo momento tutto l'apparecchio si dilata e l'acqua lo riempie tutto, tanto la « cavità orale » che la « cavità branchiale », la distinzione tra queste due cavità è dunque artificiale da un punto di vista funzionale. Nel secondo momento tutto l'apparecchio si contrae e l'acqua ne è cacciata dappertutto. Pur tuttavia la maggior parte dell'acqua, nel primo momento entra dalla bocca, e nel secondo esce dalle fessure branchiali esterne. Ciò dipende dal fatto che il margine libero dell'opercolo branchiale non è formato dallo scheletro osseo, ma da una membranella fluttuante, la quale, quando l'opercolo si distacca dal corpo nella diastole respiratoria, fa da valvola ed impedisce all'acqua d'entrare per quella via. Il giuoco di questa membrana è ancora favorito dall'esistenza d'un muscolo speciale scoperto da Remak (1843). Una disposizione simile, una membrana che forma valvola, esiste anche all'entrata della bocca della maggior parte dei pesci ossei, come ha dimostrato Valenciennes (1849), e questa membrana chiude l'uscita dell'acqua dalla bocca nella sistole respiratoria. Un'altra considerazione di Bert riguarda la relativa durata dell'inspirazione e dell'espirazione, ed egli nota a proposito, che nei pesci, come nella maggior parte degli animali, la espirazione è più lunga dell'inspirazione.

Fin qui quel che riguarda i pesci ossei. Ora passiamo a quelli cartilaginei. Qui la messe di notizie è assai meno copiosa. Bert si limita a discutere sulla via tenuta dall'acqua nella rivoluzione respiratoria, e trova che nei pescicani l'acqua entra dalla bocca e dagli sfiatatoi ed esce dalle fissure branchiali. Nelle raie invece entra soltanto dagli sfiatatoi, mentre la bocca non prende parte alla respirazione. Tutta l'acqua inspirata esce poi dalle fessure branchiali,

Nel capitolo che tratta del numero dei movimenti respiratorii nelle diverse specie animali, Bert dà una serie di cifre dalle quali tira poche deduzioni. È però curioso di rilevare che già Bert ha visto che in genere gli animali di mole più grossa respirano più lentamente di quelli più piccoli; ma se egli qui rasenta l'intuizione della legge generale dei movimenti animali di recente formulata da Ducceschi [1], non vi insiste, dichiarando incomprensibili certe enormi differenze di ritmo.

[1] V. Ducceschi, *Una legge del movimento animale*, Zeitschrift für Allgemeine Physiologie (Verworn) Bd. II, 1903, S. 482-501.

Ho riassunto fedelmente le notizie date da Bert sulla respirazione dei pesci. Come si vede è poco. Nulla egli ci dice sull'innervazione, nulla sul chimismo, nulla sul determinismo intimo della respirazione. È vero che dopo di lui non si è fatto molto di più. Lasciando per ora in disparte il chimismo respiratorio, continuiamo l'analisi dei lavori sul meccanismo respiratorio comparsi dopo il 1870.

Gréhant e Picard (1873) sotto la direzione di A. Bernard, ritornarono sopra una antica asserzione di Provençal e Humboldt (v. in appresso). Questi avevano notato che quando si fanno soggiornare dei pesci nell'acqua privata d'aria, per ebullizione protratta, essi continuano a respirare per un tempo variamente lungo prima che sottentri l'asfissia. Da ciò G. e P. arguirono che i pesci dispongano normalmente d'una riserva d'O variamente grande e cercarono a dimostrarlo, esponendo gli stessi esemplari di ciprini, dopo breve intervallo ad un ripetuto soggiorno nell'acqua cui avevano sottratto i gaz coll'ebullizione sotto la pompa di mercurio. Videro in questi esperimenti che mentre la cessazione della respirazione la prima volta tardava molto, la seconda volta sopravveniva dopo pochi minuti. Inoltre osservarono che quando si fa passare una bolla d'O per l'acqua, senz'aria, ove si trova un pesce che ha cessato di respirare, questo riprende dopo 1′ o 2′.

Lo stesso avviene quando l'animale viene rimesso nell'acqua aerata. A questo riguardo è notevole, che è necessario che la punta del muso venga a contatto del liquido, chè se si immergono gli animali con tutto il corpo nell'acqua fuorchè col muso, non riprendono. Da questi fatti gli autori concludono che i movimenti respiratorii nei pesci avvengono per l'azione di stimoli periferici. Per quanto questa conclusione sia teoricamente importante, gli autori non sembrano aver continuato in questo ordine di ricerche. Il merito di ciò spetta a Bethe, come dirò in appresso.

De Varigny (1892) ha continuato le osservazioni di Bert sul ritmo della respirazione dei pesci ed ha notato anche egli le notevoli differenze presentate da individui della stessa specie. Così il numero di respirazioni nella *Platessa vulgaris*, variò da 36-80 per minuto; nel *Gunellus vulgaris*, da 80-1400. Incomparabilmente più importanti furono le ricerche di Schönlein e Willem (1895), eseguite alla Stazione Zoologica di Napoli. Essi, nello studiare i principali fatti della circolazione sanguigna dei pesci, fecero anche accidentalmente alcune osservazioni e sperimenti relativi alla respirazione. Il punto di partenza delle loro ricerche fu un'osservazione fatta nell'applicare a delle torpedini la respirazione artificiale, necessaria per mantenere gli animali in vita, durante l'intervento operativo e durante il resto degli esperimenti eseguiti nell'aria. Questa respirazione artificiale si effettua introducendo nella cavità orale, attraverso gli sfiatatoi, due tubi di vetro dai quali si irrorano le branchie con una corrente di acqua di mare. Ora Sch. e W. osservarono che il numero delle respirazioni è in rapporto di-

retto colla quantità d'acqua affluente: quanto più veloce era la corrente, tanto più rapidi erano i movimenti respiratorii. Sch. e W. pensarono allora di prendere dei tracciati del respiro e portarono a questo scopo uno dei tubi sopra descritti in rapporto con un un tamburo del Marey, munito d'asta scrivente. In tal modo poterono rendere evidente che il ritmo respiratorio, nelle condizioni dello sperimento dipende realmente dalla quantità e dalla rapidità con cui l'acqua viene introdotta nella cavità orale. Notarono inoltre che quando si interrompe del tutto l'affluenza dell'acqua, i movimenti respiratorii cessano del tutto, bruscamente. Un altro fatto interessante è che le curve del respiro e del polso arterioso, scritte contemporaneamente, diedero a conoscere, che il ritmo cardiaco segue fedelmente le vicende del ritmo respiratorio: diventa più rapido quando diventa più rapido questo, si rallenta quando si rallenta, si arresta perfino del tutto, quando, nello sperimento ora descritto, si arresta la respirazione. Esiste dunque una notevole correcorrelazione tra circolazione e respiro. Anche Schönlein e Willem videro che quando si pone un pesce in un recipiente contenente acqua privata d'aria per lunga ebullizione, l'animale continua pacificamente a respirare per un tempo variamente lungo. Sch. e W. protrassero questo sperimento fino a 20′, ma sebbene a loro non sia sfuggita la importanza teorica del fatto, non hanno continuato le loro ricerche in questa direzione. Pur tuttavia in base a queste ed analoghe osservazioni conclusero che la respirazione dei pesci viene determinata da stimoli periferici, nel senso che alla fine d'ogni inspirazione si fanno valere impulsi atti a provocare una espirazione e viceversa.

Poco dopo Schönlein e Willem, il norvegese Jorgen Thesen (1896), anch'egli in occasione d'una ricerca sulla biologia del cuore, fece pregevoli osservazioni sulla respirazione dei pesci. Vide pur egli che respirazione e polso cardiaco sono della medesima frequenza: vi è un movimento respiratorio in ogni pausa cardiaca. Gli stimoli dolorifici modificano il ritmo respiratorio, non quello cardiaco. Thesen fu anche il primo, per quel che io sappia, ad istituire qualche abbozzo di sperimento farmacologico sulla respirazione, e vide che l'atropina, in piccole dosi, in un primo tempo fa rallentare il cuore ed il respiro. Più tardi la respirazione si riaccelera.

Couvreur (1897, 1902) è ritornato alle osservazioni semplici sul meccanismo respiratorio. Studiò i ciclostomi e le torpedini, servendosi di sospensioni di polveri minutissime onde poter controllare la via seguita dall'acqua nell'inspirazione e nell'espirazione. Nelle torpedini (*Torpedo marmorata*) potè in tal modo stabilire che l'ingresso dell'acqua si effettua, nella condizione di riposo, esclusivamente per gli sfiatatoi; quando gli animali nuotano, anche per la bocca. L'acqua esce poi in qualunque condizione, dagli orifizii branchiali.

Finalmente arrivo a Bethe (1903). Questi nel capitolo dei movimenti ritmici della sua *Allgemeine Anatomie und Physiologie des Nervensystems* ha comunicato una serie di sperimenti originali, non pubblicati prima sepa-

ratamente, fatti nella Stazione Zoologica di Napoli sugli Scilli. Le ricerche di Bethe portano sul determinismo intimo della respirazione, sull' innervazione respiratoria e sui riflessi respiratorii.

Partendo dallo sperimento di Schönlein e Willem, Bethe trovò anch'egli che gli Scilli continuano per 30 e 40 minuti a respirare tranquillamente nell'acqua priva d'aria: poi le respirazioni diventano di più in più deboli e lente, per cessar in fine del tutto. Quasi gli stessi fatti si osservano nello stesso ordine quando si fanno respirare gli animali nell'acqua contenente CO^2 in eccesso. Da questi e da analoghi sperimenti, Bethe conclude che i pesci non presentano apnea in un eccesso d'O., nè dispnea in un eccesso di CO^2. Da questi fatti egli arguisce che il determinismo intimo della respirazione non può consistere in una eccitazione chimica degli ordegni nervosi centrali. Ma nemmeno si può trattare secondo Bethe d'una specie di autoregolazione nel senso di Schönlein e Willem, autoregolazione nella quale ogni espirazione fornisce impulsi centripeti che provocano in via riflessa una ispirazione, e così di seguito. Quale è dunque il determinismo dei movimenti respiratorî? Per Bethe questo consta nella stimolazione costante, continua, esercitata sulla mucosa della cavità orale e branchiale dal contatto dell'acqua. Il determinismo dei movimenti ritmici respiratorii consisterebbe dunque in una stimolazione periferica continua. In appoggio a questa tesi che abbiamo visto esser già stata emessa da Gréhant e Picard nel 1873, Bethe cita uno sperimento veramente interessantissimo: quando durante la respirazione artificiale si sostituisce all'acqua di mare pura, una soluzione di cocaina in acqua di mare al $^1/_4$ $^0/_0$, dopo circa 15″-20″ la respirazione cessa, e rimane interrotta ancora per alcuni minuti dopo che la soluzione di cocaina è stata di nuovo sostituita con acqua di mare pura. In questo periodo dunque, aboliti gli impulsi centripeti che normalmente pervengono dalla cavità orale, cessa la respirazione. Tuttavia, e ciò è ancora in appoggio alla tesi di Bethe, in quelle condizioni è possibile ottenere dei movimenti respiratorii mediante stimoli meccanici applicati sulla cute del corpo.

Questi fatti tendono tutti ad elevare la tesi emessa da Bethe alla dignità di ben fondata dottrina. Tuttavia vi è anche qualche fatto che sembrerebbe indicare che anche altri fattori, centrali, abbiano una grande importanza per la funzione respiratoria. Così Bethe comunica d'aver visto che colle variazioni di temperatura dell'acqua, varia anche il ritmo respiratorio; più si riscalda l'acqua (almeno fino a 20-25° C) più rapide si fanno le respirazioni. Però questa modificazione del ritmo non avviene immediatamente, ma con un certo ritardo, che Bethe stesso attribuisce a ciò che l'alterazione del ritmo dipende, non dall'azione della temperatura sulla periferia, ma sui centri nervosi, il che richiede un certo tempo.

Per l'innervazione respiratoria Bethe trovò che gli Scilli continuano a respirare regolarmente dopo il taglio dei vaghi. Dagli esperimenti di Bethe

risulterebbe che il vago innervi con fibre sensitive e motorie gli archi branchiali posteriori. Gli sfiatatoi ed il primo arco branchiale sono del tutto indipendenti dal vago e sono innervati dal facciale. Mentre gli archi branchiali medii probabilmente sono sotto la dipendenza in comune, del vago e del facciale, ma prevalentemente del primo. Tra i riflessi respiratorii Bethe nota che gli stimoli applicati sul corpo producono una inibizione espiratoria: gli stimoli prolungati danno una inibizione prolungata. Gli stimoli applicati sia sul corpo, sia sulle branchie, sul termine d'una espirazione, sono seguiti da una nuova espirazione. Gli stimoli applicati sulle branchie prima d'un espirazione provocano un espirazione più forte del solito.

Ho esaurito la storia delle ricerche sul meccanismo respiratorio; in una seconda Nota darò pochi cenni intorno a quelle sul chimismo.

Bibliografia sul Meccanismo respiratorio dei pesci.

1. 1701. Duverney, *Mémoire su la circulation du sang des poissons qui ont des ouïes et sur leur respiration.* Mémoires de l'Académie Royale des Sciences à Paris, 1701, pag. 226.
2. 1785. Broussonet, *Mémoire pour servir à l'histoire de la respiration des poissons.* Mémoires de l'Académie Royale des Sciences à Paris, 1785, pag. 174.
3. 1807. C. Duméril, *Mémoire sur le mécanisme de la respiration des poissons.* Magazin encyclopédique, T. IV, pag. 45. Paris, 1807.
4. 1830. M. Flourens, *Expériences sur le mécanisme de la respiration des poissons.* Annales des Sciences naturelles (Audouin, Brogniart et Dumas), T. XX, pp. 1-25, 1830.
5. 1838. A. Alessandrini, *De piscium apparatu respirationis, cum speciatim orthogorisci.* Academiae tradita die 19 Nov. 1835. Bononiae, 1838.
6. 1839. Duvernoy, *Note sur le diaphragme branchial qui fait partie du mécanisme de la respiration des poissons.* Comptes rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences à Paris, T. VIII, 1er sem. 1839, n.° 22, séance du Lundi 3 Juin, pp. 867-871.
7. 1839. Duvernoy, *Du mécanisme de la respiration dans les poissons.* Annales des Sciences naturelles. Zoologie (Audouin et Milne Edwards), 2e série, T. XII, pp. 65-91, 1839.
8. 1843. Remak, *Bemerkungen über die Aeusseren Athemmuskeln der Fische.* Archiv für Anatomie und Physiologie und für Wissenschaftliche Medecin (J. Müller), 1843. S. 190-197.
9. 1849. Valenciennes, Art. *Poissons* du *Dictionnaire classique d'histoire naturelle.* Paris, 1849, T. X.
10. 1870. P. Bert, *Leçons sur la physiologie comparée de la respiration, professées au Museum d'histoire naturelle.* Paris, 16, 1870.
11. 1873. N. Gréhant et Picard, *De l'asphyxie et de la cause des mouvements respiratoire chez les Poissons.* Comptes rendus hebd. des Séance de l'Académie des Sciences à Paris. T. 76, 1er sem. n.° 10, séance du Lundi 10 Mars, 1872. pp. 646-
12. 1892. H. de Varigny, *Sur le rythme respiratoire de quelques poissons.* Comptes rendus hebdomadaires des Séances et Mémoires de la Société de Biologie à Paris, 3e série, T. IV (T. 44), Année 1892. Séance du 12 Nov., pp. 886-888.

13. 1895. K. Schönlein und W. Willem, *Beobachtungen über Blutkreislauf und Respiration bei einigen Fische.* Zeitschrift für Biologie (Voit) Bd. XXXII, 1895, S. 511-547.
14. 1895. Id. Id., *Observations sur la circulation du sang chez quelques poissons.* Bulletin scientifique de la France et de la Belgique (Giard), 4ª série, vol. 5, (T. XXVI) pp. 442-468, 1895.
15. 1896. Jorgen Thesen, *Étude sur la biologie du cœur des poissons osseux.* Archives de Zoologie expérimentale et générale (Delacaze-Duthiers), 3e série, T. IV, 1896, pp. 101-131.
16. 1897. E. Couvreur, *Etude sur la respiration des poissons. Mécanisme respiratoire chez les cyclostomes.* Annales de la Société Linn. de Bordeaux (2), T. XLIV, 1897, pp. 105-109.
17. 1900. N. Bjelooussow, *Ueber die Respirationsbewegungen bei Fische. Diss. Inaug.* Charkow, 1900. (In lingua russa, inaccessibile).
18. 1902. E. Couvreur, *Sur le mécanisme respiratoire de la Torpille.* Comptes rendus hebd. des Séances et Mém. de la Société de Biologie à Paris. T. LIV, Année 1902, Séance du 15 Nov, pp. 252-1253.
19. 1903. A. Bethe, *Allgemeine Anatomie und Physiologie des Nervensystems.* Leipzig, 8°.

Zoologia. — *Della circolazione oscillante nella Phoronis psammophila.* Nota di Paolo Enriques, presentata dal Socio C. Emery.

La circolazione sanguigna, per una curiosa suggestione del nome, noi siamo soliti immaginarcela in generale come un movimento del sangue a circolo, ossia in una direzione determinata lungo una linea chiusa. Ora, se ciò è giusto quando si tratta degli animali vertebrati, non sempre è giustificato dalla osservazione accurata, negli invertebrati. Già ho trattato della circolazione oscillante nei vasi delle Oloturie (1) e della Ciona intestinalis (2); adesso riferisco qui un altro caso, diverso assai da quelli, ma che ad essi si riattacca nelle caratteristiche più importanti. È questo il caso della *Phoronis psammophila.*

Le indagini anatomiche del Cori (3) ci permettono di sopprimere qualsiasi descrizione della disposizione dei vasi sanguigni, rimandando alla sua monografia. Accenno soltanto all'esistenza di due vasi longitudinali, mediano e laterale (dei quali il laterale ha appendici cieche) di un vaso periesofageo, e dei vasi ciechi che si spingono nei tentacoli, partendo da questo anello. Il sangue è ricco di globuli rossi.

Dati funzionali non ne ho trovati affatto nella letteratura che si riferisce a questo animale.

(1) *Digestione, circolazione e assorbimento nelle Oloturie.* Archivio zoologico, vol. 1, 1902.

(2) *Della circolazione sanguigna nei Tunicati.* Ibid., vol. 2, 1904.

(3) *Untersuchungen über Anatomie und Histologie der Gattung Phoronis.* Zeitschr. wiss. Zool., 51 Bd., S. 480-568, 1890.

L'osservazione della circolazione non è difficile, per la ricchezza di globuli che si vedono spostarsi entro i vasi, e si può fare ponendo un individuo vivente sotto il microscopio.

Per toglierlo dal suo tubo, si spezza questo colle mani, e si tirano le due parti; così una porzione dell'animale ne esce; prendendo questa con molta delicatezza tra le dita, e tirando dall'altra parte il tubo ancora rimasto, si ottiene l'animale libero; occorre molta pratica per questa operazione, ma si finisce per farla senza maltrattare gli animali. È bene, ma non necessario, porre un piccolo coprioggetti sopra l'animale, immerso in una goccia di acqua di mare, perchè così si possono utilizzare nelle osservazioni anche obbiettivi assai forti (il 7 di Koristka). Anche togliendo un solo pezzetto del tubo, si constatano gli stessi fenomeni osservabili negli animali liberi.

Nei tentacoli, si vedono i globuli sanguigni spingersi fin verso l'apice, e poi tornare indietro, con movimento ritmico; se si staccano i tentacoli, anche uno solo di essi, le contrazioni ritmiche del vaso si osservano ancora. Nelle appendici cieche del grande vaso longitudinale, si osservano le stesse cose che nei tentacoli; la contrazione è tanto pronunziata, che esse diminuiscono moltissimo di lunghezza e di volume.

I due vasi longitudinali presentano aspetti e condizioni funzionali differenti. Il mediano è pieno di un plasma povero di corpuscoli, il laterale invece (quello a cui sono attaccate le appendici cieche) è stipato di globuli rossi, con quel poco di plasma che può esservi interposto, ma che deve essere certamente pochissimo, quasi come nel deposito corpuscolare di un sangue centrifugato. A prima vista si osserva, specialmente nella parte anteriore del corpo, un movimento di va e vieni del sangue, tanto in uno che nell'altro vaso, disordinato, talora nei due vasi nella stessa direzione contemporaneamente, in modo da accrescere la quantità di sangue che è in una delle parti estreme del corpo, tal altra volta, in senso opposto nei due vasi.

Il vaso laterale non si contrae, in nessuna parte del suo lungo percorso; in esso si vede spostare il sangue, senza che il suo diametro si modifichi più di quello che può esser dovuto ad una piccola estensione per aumento di pressione, e diminuzione per elasticità. Invece il vaso mediano si contrae ritmicamente, con lento ritmo, e presenta contrazioni peristaltiche che vanno generalmente verso l'avanti. Il sangue ricco di plasma, che in esso si trova, viene violentemente spinto in avanti durante ciascuna contrazione; appena questa è finita, esso torna indietro. In questa oscillazione del liquido però si nota che i corpuscoli sospesi rimangono trattenuti verso la parte anteriore del corpo; si osserva che la corrente di ritorno è più povera di globuli di quella di andata. Che cosa succede dei globuli che rimangono così verso la testa dell'animale? Talvolta si rimane anche qualche minuto in attesa della conseguenza di tale accumulo; ma prima o poi accade che nel vaso laterale si vede l'ammasso fitto di globuli muoversi lentamente, procedendo indietro;

oscilla un poco, torna in avanti, di nuovo indietro, ma in definitiva resulta evidentissimo un forte spostamento di corpuscoli verso la parte posteriore del corpo. Qualche volta il movimento in avanti è considerevole, ma esso è seguìto da uno più forte indietro. Talora questo movimento indietro nel vaso laterale è accompagnato da uno nello stesso senso, in quello mediano; si vede un grosso gruppo di globuli rossi retrocedere, in mezzo al plasma che ne riempie prevalentemente il lume; ma queste retrocessioni sono seguìte da alcune contrazioni peristaltiche più forti e frequenti, che ricacciano via nuovamente i globuli in avanti. Le retrocessioni suaccennate avvengono specialmente in seguito a contrazioni anche piccole, della parte anteriore del corpo.

In conclusione, abbiamo in questo sistema vasale una circolazione di globuli rossi, senza circolazione di plasma. È una strana circolazione, la quale io sono lieto di aver trovato, perchè realizza uua condizione di cui avevo ammessa teoricamente la possibilità, quando, qualche anno or sono, studiavo la circolazione nelle Oloturie. La spinta del sangue in avanti, durante le contrazioni peristaltiche del vaso mediano, è molto più energica del reflusso, dovuto alla elasticità di tutto il sistema circolatorio; ora, accade che i corpuscoli sospesi in un liquido il quale entro un tubo si muova con movimenti alterni, oscillando senza spostarsi, sono sollecitati a muoversi generalmente verso quella parte, verso la quale il movimento del liquido è più violento. L'attrito è specialmente la causa di questo fenomeno. Anzi, si può immaginare che il ritorno del liquido indietro sia tanto lento, da non essere affatto capace di imprimere un movimento di ritorno ai corpuscoli sospesi. In questi movimenti dei corpi sospesi entrano in giuoco anche la forma dei corpuscoli, la loro densità rispetto al liquido, ecc.; ma qui nel caso nostro è inutile prendere in considerazione simili elementi, che hanno una influenza assai più piccola dell'altra condizione, l'attrito, insieme al quale agiscono resistenze un poco più complesse. È evidente che ogni resistenza al moto dei corpuscoli, anche se ha lo stesso valore per il moto nei due sensi opposti, deve facilitare il loro procedere verso quella parte, verso cui il movimento del liquido è più violento. Il sangue che viene spinto in avanti, passa in un insieme di vasi stretti e intrecciati alquanto, piegati, ramificati, sì che nel ritorno le difficoltà che esistono pel passaggio dei globuli, si fanno molto sentire, venendo essi trattenuti. Essi si muovono invece, ancora nel verso dello spostamento più violento (tornando cioè indietro per il vaso laterale) quando l'accumulo in avanti ha troppo aumentato la pressione di tutto il sistema, tanto da poter vincere le resistenze che forse si incontrano specialmente nelle ultime parti, posteriori, del corpo dell'animale. Là infatti si trova tra il vaso laterale ed il mediano, una comunicazione assai stretta, molto più stretta dei due vasi in questione.

Quando la parte anteriore del corpo si contrae, ed un forte flusso retrogrado si produce nel vaso mediano, allora è facile osservare in esso qualche

contrazione peristaltica invertita. Sono questi però dei fenomeni più accidentali che altro, e non hanno punto il valore dell'inversione circolatoria che si osserva nei Tunicati.

Concludendo, nella *Phoronis psammophila* si ha una circolazione oscillante, nel senso che quello che circola entro il sistema vasale, si sposta oscillando, con forti reflussi contro senso. E circolano soltanto i globuli sanguigni, stipati strettamente durante il loro passaggio nel vaso laterale, con pochissimo plasma. Il plasma, ossia la massima parte di esso, si sposta oscillando, nel vaso mediano, e durante queste oscillazioni, che sono più rapide all'andata, verso l'avanti, che al ritorno, globuli sanguigni, raccolti nelle parti posteriori del corpo, sono spinti violentemente verso la testa; di qui non tornano tutti, col reflusso del plasma, ma restano incagliati, trattenuti, finchè, col loro abbondante accumularsi, una contrazione del vaso mediano finisce per provocare un forte spostamento di globuli in tutto il sistema; ed allora si vede la corrente di essi retrocedere, nel vaso laterale. Una circolazione di questo genere, è, per quello che io so, unica nel regno animale.

Patologia. — *I corpi del Negri e l'infezione rabida da virus fisso a lento decorso* [1]. Nota del dott. Alessandro Bongiovanni, presentata dal Socio G. Tizzoni.

Nel marzo 1903 il dott. Negri comunicava la sua importante scoperta sulle forme endocellulari che si rinvengono nelle cellule del sistema nervoso centrale degli animali rabbiosi, che egli interpretò come l'elemento specifico della malattia, e che oggi vanno col nome del loro scopritore (corpi del Negri).

I primi risultati ottenuti dal Negri riguardavano cani infettati sotto la dura madre con virus da strada; dopo confermò il fatto per il coniglio infettato con lo stesso virus e morto, come il cane, in un periodo di tempo non inferiore a due settimane.

Invece lo stesso autore ebbe un reperto costantemente negativo negli animali infettati con virus fisso, capace di dare la morte in 6-7 giorni; ciò che fu spiegato col fatto che in questo caso la malattia, avendo un decorso troppo rapido, non avrebbe il tempo necessario per la determinazione del sistema nervoso centrale delle speciali localizzazioni del virus, o che in tali localizzazioni l'elemento specifico si troverebbe in uno stadio, diremo così giovanile, ed in forma così differente, da non poter essere in alcun modo riconosciuto coi metodi ordinarî di colorazione e di osservazione.

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Patologia Ganerale della R. Università di Bologna, diretto dal prof. G. Tizzoni.

Più tardi il Negri con accuratissime ricerche [1] praticate su buon numero di animali, specie sui conigli, si propose di mettere in evidenza, anche per il virus fisso, i caratteristici corpuscoli della rabbia; ed infatti riuscì a dimostrare nelle sezioni del ganglio di Gasser ed in quelle di gangli spinali le solite figure riscontrate nelle infezioni con virus da strada, per quanto assai più piccole e più scarse delle forme che in questo caso si osservano nel sistema nervoso centrale.

Qneste ricerche furono presto controllate e largamente confermate, come può rilevarsi da un recente lavoro della sig.na dott.ssa Lina Luzzani [2] nel quale sono riunite tutte le osservazioni positive fino a questi ultimi tempi pubblicate al riguardo.

Solo fu sollevato qualche dubbio sul significato dei corpi del Negri; per alcuni rappresentando effettivamente il parassita specifico della malattia, per altri il prodotto di semplici alterazioni cellulari.

Ma su questo punto io non intendo affatto di insistere, uscendo completamente dal campo delle mie ricerche; le quali si limitano molto modestamente a verificare *se nei casi di rabbia per virus fisso a lento decorso, cioè nelle condizioni più favorevoli di esperimento, fosse possibile avere nel sistema nervoso centrale il reperto classico della malattia.*

Il materiale di cui mi sono servito per questi miei studi proviene esclusivamente dalle esperienze eseguite in quest'anno insieme al mio illustre maestro, il prof. Tizzoni, sull'azione dei raggi del radio nella rabbia; nelle quali mi si presentava l'occasione di poter esaminare degli animali che, per quanto infettati con virus fisso, pure presentavano forme a lento decorso, del tutto paragonabili per la lunghezza del periodo di incubazione e per il quadro della malattia, a quelle che si riscontrano nelle infezioni con virus da strada.

Questo materiale poi era dato, tanto da esperienze sul virus fisso praticate in vitro, quanto da quelle eseguite sull'animale in cui era usata una dose di radio insufficiente; insufficienza determinata, sia da difetto nella intensità della sorgente radio-attiva, sia dalla durata troppo breve della sua applicazione.

Gli animali che furono oggetto delle mie osservazioni morirono da 8 a 41 giorni, e dopo aver presentato, come ho detto, il quadro morboso caratteristico della infezione da virus da strada, mentre i controlli morirono costantemente in 6-8 giorni con i soliti fenomeni e la solita forma che si riscontra nelle infezioni da virus fisso. E poichè i fenomeni della malattia

[1] Dott. A. Negri, *Contributo allo studio dell'eziologia della rabbia.* Boll. della Società Medico-chirurgica di Pavia. Comunicazione fatta nella seduta del 27 marzo 1903.

[2] Dott.ssa Lina Luzzani, *Sulla diagnosi della rabbia.* Archivio per le Scienze mediche, vol. XXVIII, 1904.

in cui il profondo e progressivo dimagramento (marasma) predominava sui fenomeni nervosi paralitici, nonchè la grande lentezza del quadro morboso (8-10 giorni) potevano lasciare in dubbio se nei primi la morte fosse avvenuta semplicemente per intossicazione anzichè per infezione, così ho creduto doveroso accertarmi, con successivi passaggi fatti da testa a testa, che in questi casi l'esito letale era dovuto al virus rabido, e determinato effettivamente dai suoi elementi infettivi.

Tali esperimenti, infatti, hanno sempre dato risultato positivo, con questo che, mentre nel primo passaggio la morte avveniva pure con ritardo, ma minore di quello dei conigli trattati col radio, invece nei passaggi successivi il periodo di incubazione e la durata dell'intera malattia si rendeva sempre più breve, fino a ricondurre il virus alla primitiva forza, che lo rendeva capace di uccidere per iniezione subdurale in 7-8 giorni. Egualmente il quadro morboso, che nel primo passaggio conservava le caratteristiche della infezione da virus da strada, poco a poco si andava facendo più acuto, per riacquistare poi completamente tutta la sindrome delle infezioni da virus fisso.

Le ricerche eseguite col materiale raccolto da questi animali vennero fatte tenendo presenti, non solamente le figure caratteristiche abbastanza grosse dapprima dimostrate nel cane e nel coniglio in seguito ad infezioni con virus da strada, ma anche quelle assai più piccole e meno caratteristiche riscontrate ultimamente dallo stesso Negri nella corteccia cerebrale e nel corno di Ammone di bovini morti di rabbia in seguito ad inoculazione endocranica di virus di cane [1]; forme che rappresenterebbero stadî del parassita differenti da quelli già noti e che finora si erano intieramente sottratti alla osservazione.

Metodo di ricerca. — Appena morto l'animale di cui si voleva esaminare il sistema nervoso, si toglieva il cervello, si apriva con cura e si isolavano i corni di Ammone, un pezzetto di cervelletto e in alcuni casi si raccoglievano anche i gangli del Gasser ed alcuni gangli spinali. Questi pezzi, una volta isolati, venivano immersi senza indugio nel liquido di Zenker; dopo 24 ore si toglievano, si lavavano per 12 ore in acqua corrente, e dopo i soliti passaggi in alcool, alcool xilolo, xilolo-paraffina, venivano inclusi e tagliati al microtomo in sezioni molto sottili dello spessore di 2-μ. La colorazione delle sezioni veniva fatta col metodo Fasoli, col metodo Mann, coll'ematossilina acida di Ehrlich e coll'ematossilina ferrica di Heidenhain.

Risultati. — 1°. Coniglio iniettato sotto la dura madre con $^1/_{10}$ di una soluzione di virus fisso all'1 %. Dopo 3 e $^1/_2$ giorni si incomincia la cura col radio quando l'animale presenta fenomeni manifesti e già abbastanza

[1] Dott. A. Negri, *Sull'eziologia della rabbia.* Note sulla morfologia e sul ciclo evolutivo del parassita specifico. Bollettino della Società Medico-chirurgica di Pavia. Comunicazione letta nella seduta del 30 giugno 1905.

gravi di malattia, lasciando in posto l'apparecchio, sull'occhio, per 18 ore, divise in 2 sedute, una di 12 ore e una di 6 ore. Dopo 8 giorni dalla praticata inoculazione l'animale muore, con due giorni di ritardo sulla morte del controllo che avvenne in 6 giorni.

Tale effetto incompleto della cura dipende dalla insufficiente durata di applicazione del radio; essendo stato dimostrato da ulteriori ricerche che a quel periodo della malattia (3 e $^1/_2$ giorni) e con il campione da me usato (100.000 U. R.), 18 ore di cura valgono solo a salvare l'animale quando il quadro morboso è un poco più lento, e la morte del controllo avviene in 7 giorni anzichè in 6.

Ricerca dei corpi di Negri:

Metodo Fasoli	cervello:	negativo
Metodo Mann	"	"
Ematossilina acida . . .	"	"
Ematossilina ferrica . . .	"	"

2°. Coniglio iniettato sotto la dura madre con $^1/_{10}$ di una diluizione di virus fisso all' 1 $^0/_0$. Subito dopo l' inoculazione si comincia la cura col radio sull'occhio, ponendo la scattoletta che lo contiene fra le branche di una potente calamita a fascio per eliminare i raggi α e β che, come si sa, vengono fatti deviare dalla calamita in senso opposto, perpendicolarmente al piano magnetico, mentre i raggi γ proseguono indisturbati il loro cammino in linea retta. Ciò allo scopo di saggiare quale delle tre specie di raggi α, β e γ eserciti un'azione predominante nella cura della rabbia.

L'animale muore in 14 giorni, cioè con 7 giorni di ritardo sul controllo. La morte in questo caso è spiegata coll'eliminazione dei raggi α e β, e specialmente dei secondi, che sono i più attivi ed hanno la parte principale nel meccanismo di distruzione del virus. Il ritardo poi nella morte sarebbe giustificato dalla insufficienza dei raggi β, che dopo essere stati deviati e dopo aver formato col piano della calamita passante per i poli un angolo retto, appena sono giunti ad una distanza tale da non risentire più l'effetto del campo magnetico, si ripiegano cou un arco di cerchio e arrivano, principalmente quelli deviati con angolo maggiore, a colpire il corpo dell'animale, determinando appunto colla loro azione il ritardo nella morte di cui è questione. Tanto è vero che, quando in ulteriori esperimenti si impediva a questi raggi, mediante uno schermo di piombo, di ritornare fino al corpo dell'animale e di esercitare la loro azione sul virus rabido, l'animale moriva insieme al suo controllo o poche ore dopo.

Pur avendo questo animale presentato tutti i fenomeni caratteristici della infezione rabida lenta (eccitazione, pesantezza, assopimento, paresi, paralisi), per dare un giudizio più sicuro sulla natura della malattia, feci un passaggio colla emulsione di midollo sotto la dura madre di un altro coniglio, il quale

morì di rabbia in 15 giorni; un secondo passaggio da questo dette la morte in 8 giorni.

Esame dei oorpi di Negri:

Metodo Fasoli	cervello:	negativo
Metodo Mann	"	"
Ematossilina acida	"	"
Ematossilina ferrica . . .	"	"

3°. Coniglio iniettato nel nervo sciatico con una diluizione al 2 % di virus fisso. Dopo 20 ore dalla infezione si incomincia la cura del radio nell'occhio, ripartita in 8 sedute di un'ora ciascuna fatte in 8 giorni consecutivi.

Trascorsi 20 giorni, l'animale muore con 7 giorni di ritardo sul controllo. Il risultato incompleto ottenuto in questo caso è dovuto alla insufficienza della sorgente radio-attiva impiegata, la quale, in ragione della sua debole potenza (10.000 U. R.), riesce a salvare l'animale dalla morte solo quando la cura è incominciata 10 ore dopo la praticata infezione (1).

L'animale è morto dopo aver presentati tutti i fenomeni di rabbia lenta: un successivo passaggio fatto da testa a testa dette la morte del coniglio in 15 giorni.

Ricerca dei corpi del Negri:

Metodo Fasoli	cervello:	negativo
Metodo Mann	"	"
Ematossilina acida	"	"
Ematossilina ferrica . . .	"	"

4°. Coniglio iniettato nella camera anteriore dell'occhio con $^1/_{10}$ di una diluizione di virus fisso all' 1 %. Tale diluizione, prima di essere iniettata, era stata esposta in vitro ai raggi del radio per la durata di un'ora. L'animale muore in 17 giorni, con un ritardo di 9 giorni sul controllo.

L'insuccesso di questo esperimento si deve esclusivamente alla insufficienza del tempo di esposizione del virus ai raggi del radio; essendo risultato da altre ricerche che il tempo minimo di esposizione per aversi nelle stesse condizioni la completa distruzione del virus fisso è di 2 ore.

Ricerca dei corpi del Negri:

Metodo Fasoli	cervello:	negativo
Metodo Mann	"	"
Ematossilina acida	"	"
Ematossilina ferrica . . .	"	"

(1) Prof. Guido Tizzoni e dott. A. Bongiovanni, *La cura della rabbia coi raggi del radio.* 2ª Comunicazione preventiva letta alla R. Accademia delle Scienze dell'Istituto di Bologna nell'adunanza del 28 maggio 1905.

5°. Coniglio iniettato sotto la dura madre con $^1/_{10}$ della solita diluizione di virus fisso. Subito dopo praticata l'infezione si incomincia la cura col radio applicata sull'occhio, facendo 8 sedute di un'ora ciascuna in 8 giorni consecutivi.

Anche in questo esperimento, al fine di eliminare nella cura col radio l'azione dei raggi α e β, ci siamo serviti dello stesso dispositivo dell'apparecchio indicato nell'esperienza n. 2; quindi valgono qui le stesse ragioni addotte nell'altra per spiegare il ritardo nella morte dell'animale, che avvenne dopo 21 giorni dalla procurata infezione, essendo morto il controllo dopo 7 giorni.

Ricerca dei corpi del Negri:

Metodo Fasoli	cervello:	negativo
Metodo Mann	"	"
Ematossilina ferrica . . .	"	"
Ematossilina acida	"	"

6°. Coniglio iniettato sotto la dura madre con $^1/_{10}$ della solita diluizione all'1 % di virus fisso. Si incomincia la cura subito dopo praticata l'infezione eliminando i raggi α con uno schermo di alluminio di $^1/_{10}$ di mm. di spessore interposto fra il radio e l'occhio, e si continua per 8 ore di seguito. In tal caso, eliminati i raggi α, il radio agiva sull'occhio solamente coi suoi raggi β e γ. Peraltro, essendo provato che lo schermo di alluminio, oltre a trattenere tutti i raggi α, assorbisce anche una parte dei raggi β, che sono i più attivi, così la durata di 8 ore della cura, che riesce sempre efficace quando si usa un semplice schermo di mica che lascia passare tutte o pressochè tutte le radiazioni, nel caso di cui è parola risulta insufficiente e l'animale muore in 23 giorni, vale a dire con 16 giorni di ritardo sul controllo morto in 7 giorni.

Ricerca dei corpi del Negri:

Metodo Fasoli	cervello:	negativo
Metodo Mann	"	"
Ematossilina acida	"	"
Ematossilina ferrica . . .	"	"

7°. Coniglio iniettato nella camera anteriore dell'occhio con $^1/_{10}$ di una diluizione di virus fisso all'1 %. Dopo 12 ore dalla praticata infezione si fa la cura col radio un'ora al giorno per 8 giorni consecutivi. L'animale muore in 40 giorni con 33 giorni di ritardo sul controllo morto in 7. L'effetto incompleto della cura in questo caso si deve alla poca attività del campione usato (10.000 U. R.), il quale, per la sua debole radiazione, è capace di salvare il coniglio, al massimo, dopo 6 ore dall'inoculazione.

Ricerca dei corpi del Negri:

Metodo Fasoli	cervello:	negativo
Metodo Mann	"	"
Ematossilina acida	"	"
Ematossilina ferrica . . .	"	"

8°. Coniglio iniettato sotto la dura madre con $^1/_{10}$ della solita diluizione di virus fisso. Subito dopo praticata l'iniezione si applica il radio sull'occhio e si lascia in posto per 8 ore consecutive. L'animale muore in 51 giorni, cioè con 45 giorni di ritardo sul controllo morto in 6 giorni.

In questo caso il risultato incompleto viene giustificato dall'avere usato un campione di radio molte debole (10.000 U. R.), il quale, come fu dimostrato con altro esperimento, produce nelle stesse condizioni effetto completo solo quando è applicato in modo frazionato, vale a dire in 8 sedute di un'ora ciascuna per 8 giorni consecutivi.

Ricerca dei corpi del Negri:

Metodo Fasoli	cervello:	negativo
Metodo Mann	"	"
Ematossilina acida	"	"
Ematossilina ferrica . . .	"	"

In conclusione, qualunque fosse il metodo adoperato, in 8 casi di infezione con virus fisso, in cui la morte avvenne da 9 giorni a 51 giorni, il risultalo fu sempre negativo per la presenza dei corpi di Negri nel cervello e, in alcuni casi esaminati, anche nel ganglio di Gasser e nei gangli spinali.

Di contro a questi casi così costantemente negativi ho voluto esaminare *se si potessero invece dimostrare i caratteristici conpi del Negri nei conigli infettati sotto la dura madre con virus da strada,* in modo da escludere ogni dubbio sulla insufficienza dei metodi di ricerca da me usati.

Ed i risultati furono in questi casi quali si potevano facilmente aspettare. Infatti in tutti i conigli infettati con virus di cane o di primo passaggio nel coniglio, che uccideva in 20-22 giorni, i diversi metodi di colorazione da me usati nelle precedenti ricerche, dettero costantemente reperto positivo, dimostrando brillantemente la presenza delle speciali figure endocellulari per prime descritte dal Negri.

Invece gli stessi metodi dettero risultati negativi in tutti gli animali morti in 6-8 giorni dopo l'iniezione subdurale di virus fisso e che non avevano subìto trattamento alcuno.

Solo in alcuni casi si ebbe un reperto che a tutta prima sembrerebbe discordare con quelli negativi avuti nella prima serie di esperienze; voglio dire nei casi che, dopo essere stati precedentemente iniettati con virus fisso

esposto in vitro alle radiazioni, erano stati inoculati più tardi con virus da strada, per provare se con il primo trattamento avessero conseguito un grado sufficiente di immunità.

Due furono gli animali in cui gli effetti vaccinanti della prima iniezione furono incompleti; morti dopo 31 e 32 giorni dalla inoculazione con virus da strada, cioè con ritardo di 4 e 11 giorni sulla morte dei rispettivi controlli, che avvenne dopo 27 e 21 giorni dalla praticata infezione.

In questi casi gli effetti vaccinanti della prima iniezione dipesero esclusivamente dalla insufficiente azione del radio snl virus fisso, essendo stato dimostrato con altre ricerche parallele che si può ottenere una solida e completa immunità solo quando il radio si faccia agire sullo stesso virus per un tempo maggiore (6-36 ore).

In questi due casi si ebbe nel sistema nervoso centrale un reperto positivo per la presenza dei corpi del Negri; ciò che invece di contraddire, conferma pienamente i risultati precedenti, perchè dimostra che tali animali non sono morti in seguito ad un residuo di virus fisso della prima inoculazione, che non fu scomposto dal radio, ma in seguito alla seconda infezione praticata con virus da strada.

Conclusioni e considerazioni. — Da queste mie ricerche risulta chiaro che i migliori metodi di preparazione, i quali dimostrano la presenza dei corpi del Negri nel sistema nervoso centrale degli animali morti per infezione rabida da virus da strada, danno costantemente reperto negativo nei conigli infettati con virus fisso; e ciò anche quando per un insufficiente trattamento col radio la morte avviene con molto ritardo, e con fenomeni eguali a quelli che si hanno nella precedente infezione.

Tale reperto negativo fu da me poi riscontrato, tanto per il sistema nervoso centrale (corno di Ammone), quanto per i gangli del Gasser e per i gangli spinali; e, tanto per le caratteristiche figure endocellulari dapprima descritte nelle infezioni da virus da strada, quanto per quelle più piccole ultimamente messe in rilievo dal Negri nei bovini inoculati con virus di cane e che rappresenterebbero nuovi stadî del parassita non ancora conosciuti [1].

Ora, con queste esperienze, mi piace ancora ripeterlo, io non intendo di attaccare menomamente la specificità e la natura parassitaria dei corpi in questione; chè ciò esce in modo assoluto dal fine e dalla portata dei miei studî.

Io voglio solo affermare che per il reperto negativo nelle infezioni da virus fisso, non vale più la spiegazione data dal Negri della rapidità della morte e dell'andamento molto tumultuoso della malattia, riscontrandosi il medesimo fatto anche nelle infezioni prodotte dallo stesso virus attenuato e che per tale attenuazione decorrono in modo assai lento.

Invece dovrà ammettersi che nella rabbia prodotta da virus fisso, o mancano in modo assoluto quelle forme che si osservano in quella data da

[1] Vedi il lavoro del Negri citato a pag. 456.

virus da strada, o che nella prima la fase evolutiva del pasassita è tutt'affatto differente da quella della seconda, e tale da sottrarsi finora ai nostri metodi di preparazione e di osservazione.

Per escludere poi che nella infezione da virus fisso a lento decorso la fase evolutiva del parassita sia semplicemente modificata dalla azione del radio anzi che legata, una tale modificazione. alla natura stessa della infezione, mi propongo di vedere con ulteriori ricerche se, anche nella rabbia determinata da virus da strada sottoposta ad un trattamento col radio del tutto insufficiente per aversi la guarigione, ed in cui si ebbe la morte degli animali con qualche ritardo su quella dei controlli, si hanno egualmente reperti negativi.

Patologia. — *L'infezione da Anchilostoma per la via cutanea.* Nota di Gino Pieri, presentata dal Socio B. Grassi.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Patologia vegetale. — *La rogna o tubercolosi del Nerium oleander.* Nota del dott. Vittorio Peglion, presentata dal Corrispondente G. Cuboni.

Nei pubblici passeggi e nei giardini di Monaco e Montecarlo le piante di oleandro presentano con notevole frequenza caratteristiche deformazioni patologiche dei rami, delle foglie e dei frutti che richiamano alla mente le lesioni specifiche degli ulivi colpiti dalla rogna. Sui rami si osservano dei tubercoli di dimensioni variabili da un grano di miglio ad una nocciuola, sporgenti attraverso ad ampie fenditure della corteccia; confluendo, essi possono deformare i rami erbacei ed arrestarne l'allungamento. I tubercoli fogliari sono carnosi, circondati da un'areola circolare gialla, quando sieno impiantati sul lembo: spesso le neoplasie del rametto si prolungano lungo la nervatura primaria della foglia determinandone l'arricciamento e da questa si propagginano a destra ed a sinistra sul lembo. La superficie dei tubercoli fogliari è scabra, percorsa da fenditure che si addentrano nella massa degli stessi. Nelle piante rognose la fioritura è irregolare, i fiori avvizziscono e cadono: talvolta però le pareti ovariche crescono ipertrofiche, dando origine a vere e proprie galle in cui non si rinviene traccia di semi.

Non sembra che questa malattia del *Nerium* sia molto diffusa: nè a Nizza, nei giardini di San Remo ove l'oleandro è assai diffuso se n'è avvertita traccia. Il prof. Passerini rilevò e descrisse i tumori rognosi dei rami in alcune piante di *Nerium*, coltivate in una villa presso Montespertoli. Pur segnalando l'analogia tra questi tumori e quelli della rogna dell'ulivo, il Passerini propende a ritenerli di natura non parassitaria.

La struttura anatomica di queste neoplasie offre invero una grande analogia con quella dei ben noti tubercoli della rogna dell'ulivo. Riservandomi di darne ulteriori ragguagli precisi, mi limito ad accennare che, come in quelli, i tessuti iperplasici presentano delle lacune lisigeniche, occupate da zooglee giallognole di bacteri.

Collocando delle sezioni praticate su questi tubercoli, previa disinfezione degli stessi, in camera umida, bastano poche ore di permanenza in termostato per osservare la formazione di grosse goccioline giallognole in corrispondenza delle zone neoplasiche; l'esame microscopico rivela che si tratta di colonie bacteriacee pressocchè pure.

Seguendo i consueti processi bacteriologici, mediante colture in scatole di Petri e valendomi di gelatina di brodo zuccherato e addizionato con fosfato ammonico, neutra, ho isolato dai diversi organi attaccati, un microorganismo che forma colonie di colore bianco-sporco, sporgenti alla superficie del substrato. Questo bacterio coltivato in stria su fette di bietole, forma una patina bianco-giallognola: il substrato coll'invecchiare della coltura assume una colorazione giallo-carica.

Con queste colture pure ho iniziato delle prove di infezione su piante di oleandro perfettamente sane. Posso anzi aggiungere che in Ferrara, ove pratico queste prove, non mi è riescito di trovare traccia alcuna della malattia tanto diffusa invece in tutto il territorio monegasco. Mi riserbo di riferire a suo tempo circa i resultati, e circa il microorganismo, che queste osservazioni preliminari indicherebbero come determinante dell'infezione. Per ora mi limito ad accennare che esso presenta non pochi caratteri colturali identici a quelli del *Bacillus oleae* Arc. quali vennero rilevati da Savastano e di recente dallo Schiff Giorgini.

Il Presidente Blaserna annuncia che, durante le ferie accademiche, furono inseriti nei volumi delle Memorie i lavori seguenti:

L. Tieri. — *Azione delle onde elettriche sui cicli d'isteresi magnetica per torsione e per trazione.* (Con relazione al Presidente. Blaserna relatore, e Volterra).

G. Gianfranceschi. — *La velocità dei joni prodotti da una fiamma.* (Con relazione al Presidente. Blaserna, relatore e Volterra).

RELAZIONI DI COMMISSIONI

Il Socio Ròiti, a nome anche del Socio Blaserna, legge una Relazione sulla Memoria del dott. L. Puccianti, intitolata: *Esperienze sulla*

dispersione anomala dei vapori metallici nell'arco elettrico alternativo, che illustrano la questione degli spettri molteplici di un elemento, concludendo col proporre l'inserzione del lavoro negli Atti accademici.

Le conclusioni della Commissione esaminatrice, messe ai voti dal Presidente, sono approvate dalla Classe, salvo le consuete riserve.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente Blaserna comunica che hanno inviato ringraziamenti all'Accademia per la loro recente elezione: il Socio nazionale Bassani; i Corrispondenti: Canavari, Levi Civita, Peano, Reina, Sella, Viola; i Soci stranieri: Bertrand, Groth, Sherrington.

Il Presidente Blaserna dà il triste annuncio della perdita fatta dall'Accademia nella persona del Socio nazionale sen. prof. Giuseppe Scarabelli Gommi Flamini, mancato ai vivi il 28 ottobre 1905; apparteneva il defunto Socio all'Accademia sino dal 1° agosto 1887.

Lo stesso Presidente ricorda anche la morte, avvenuta durante le ferie accademiche e della quale venne dato annuncio nei Rendiconti, dei Soci stranieri F. von Richthofen e T. R. Thalèn.

Il Socio Borzì legge la seguente Commemorazione del Socio nazionale Federico Delpino.

Egregi Colleghi!

In quest'omaggio, che la nostra Accademia rende oggi alla memoria di Federico Delpino, potrò forse con affetto e interamente interpretare i vostri sentimenti di ammirazione verso l'illustre estinto e di dolore per la sua morte, ma dubito che, sia per la mia insufficienza, sia per la vecchia amicizia e la devozione di discepolo, non mi sarà dato, con pari fedeltà ed efficacia di soddisfare il mio còmpito parlandovi dell'opera di lui.

Ma la figura di Federico Delpino, non credo, che abbia bisogno della mia povera e poco autorevole parola, perchè rifulga in tutto il suo splendore. L'unanime sentimento di cordoglio, che ovunque, in Italia e all'estero, destò la notizia della morte di lui, ci dice, o signori, che una esistenza molto preziosa si spense. Egli scese nel sepolcro lasciando ai posteri, coll'opera sua, una ricca eredità di esempî e di ammaestramenti e nulla ei chiede ora alla pietà degli uomini perchè equo e sereno sia il loro giudizio su questo retaggio di virtù e di sapienza.

Sulla copertina della famosa opera di Bartling: *Ordines naturales*, Federico Delpino, nel 1864, vergava di suo pugno le seguenti parole:

« Natus Clavari, in orientali Liguria, die 27 decembris 1833 ex Henrico et dilectissima matre Carola, studium vegetabilium puer meditabar inconscius, adolescens adgrediebar ardentissime. Sortes adversae me ad aliena rapuerunt ».

Nella sua forma concisa è questo un documento molto prezioso della storia della vita di F. Delpino: esso ricorda le particolari innate tendenze del suo spirito e le prime ardenti lotte sostenute. Delpino infatti incarna il tipo più sincero e più perfetto del filosofo naturalista, « Son nato — diceva spesso — col bernoccolo del naturalista ». Questa tendenza è un fenomeno del tutto isolato nella sua famiglia, poichè manca la tradizione e l'esempio nei suoi antenati. Dotato di gracile costituzione fisica, è obbligato dai cinque ai sette anni a passare quasi tutte le ore del giorno all'aria aperta dentro un piccolo giardino della casa paterna nella natìa città, perchè il moto e i passatempi ne rinvigorissero la fibra. Quel luogo divien subito il campo delle sue prime investigazioni, dove sciami di formiche vaganti, vespe, calabroni che ronzano attorno, api che si aggirano sui fiori, lucertole che strisciano sull'erba e si rimpiattano dentro il cavo del muro, porgono al piccolo naturalista materia di intime gioconde sorprese. Ho sentito sovente raccontare e descrivere dalla sua bocca con ingenua semplicità queste sue prime infantili imprese scientifiche ed anche nella occasione delle feste commemorative del suo settantesimo compleanno egli stesso ne rievocava pubblicamente il ricordo.

Questo precoce svolgimento delle attitudini dell'osservatore non avrebbe nel corso degli anni potuto raggiungere tanta perfezione e partorire così copiosi frutti, se tali tendenze non fossero state accompagnate da una natura costante e perseverante, oltrechè da un talento straordinario congiunto a insaziabile sete di sapere.

Tutta la sua educazione scientifica e coltura, egli deve a sè medesimo, e a queste felici straordinarie disposizioni del suo ingegno.

Frequentò da giovanetto le scuole di umanità, latino, retorica e filosofia nella natia Chiavari, senza però che fosse dalla famiglia destinato a una determinata carriera. Nell'anno 1850 s'inscrisse al I corso di Matematiche nella Università di Genova, e ciò per sua libera elezione, forse perchè la natura di quegli studî si confaceva meglio alle tendenze riflessive del suo spirito. Ma il caso gli porta fra le mani un libro di Botanica e da quel momento è decisa — com'egli dice — la vocazione della sua vita; la mèta da raggiungere è luminosamente, gloriosamente tracciata. Il giovinetto abbandonò tosto l'Università senza nemmen compiere il primo anno di studî.

Di ciò molto si dispiacquero i parenti, poichè quella decisione troncava la speranza che il giovine conseguisse un diploma accademico qualunque. Epperò alla fierezza e onestà del suo carattere egli attinse il proposito di

procacciarsi una posizione qual si sia da poter vivere indipendente dalla famiglia. Però la sua debole costituzione fisica era sempre oggetto di preoccupazione da parte dei genitori e fu perciò deciso che il giovinetto intraprendesse un lungo viaggio sopra un bastimento a vela. E così Federico Delpino potè visitare l'Oriente ed in questa occasione iniziò delle raccolte di piante specialmente nello stretto de' Dardanelli.

Al ritorno gli venne fatto di essere impiegato a Torino, presso il Ministero delle Finanze, ottenendo un posto molto modesto e che gli fruttava un emolumento annuo di appena 800 lire.

« Rifugge il pensiero da questa lugubre epoca della mia vita » egli scrisse in un piccolo cenno autobiografico redatto nella occasione di un concorso universitario, pensando ai quattordici anni della sua carriera burocratica (1852-1866). E fu quello infatti un vero periodo di lotta per l'insigne uomo. Da una parte sta l'orario d'ufficio colle rigide esigenze della prosa burocratica, dall'altra la ineffabile poesia che lo studio della natura gli ispira e ne accende l'anima giovanile. Eppure anche fra le aride occupazioni del suo impiego, F. Delpino sa trovare tempo e modo per potere approfondire le sue conoscenze di letteratura, di filosofia, di latino e specialmente per dedicarsi allo studio delle piante e a quello delle scienze della natura in generale.

In botanica i suoi primi studî si riferiscono principalmente alla conoscenza della flora nostrana, per mezzo della raccolta e preparazione delle piante dei dintorni di Torino, o di Chiavari quando egli in tempo di vacanza si recava in famiglia. E così egli divenne di buon'ora pratico dei caratteri delle specie, dei generi, ecc., acqustando in tal modo a poco a poco il senso delle affinità naturali.

Chi volesse giudicare a qual grado di eccellenza fosse pervenuto il Delpino in tutto questo intenso lavoro di autodidatta, non ha che da leggere la piccola Memoria intitolata: *Relazione sull'apparecchio della fecondazione delle Asclepiadee*, colla quale egli esordiva la carriera del botanico. Questo lavoro, pubblicato nella *Gazzetta Medica*, porta la data del 1865 ed egli contava allora 32 anni, dei quali 14 passati a Torino all'Ufficio delle Dogane, nella qualità di segretario. Il lavoro contiene anzitutto la storia del come egli fosse tratto a studiare e scoprire gli apparati della impollinazione delle Asclepiadee. Le ricerche di Carlo Darwin, sulla fecondazione delle Orchidee, a lui note allora per caso, avevano improvvisamente acceso la scintilla divinatrice del suo genio investigatore e quelle prime osservazioni divennero tosto il punto di partenza di una infinita magistrale serie di originali ricerche e scoperte sul campo della biologia florale che rendevano immortale l'opera sua.

Quello scritto risente forse della influenza giovanile quanto alla forma: la tendenza frequente negli autori novellini di sviscerare a fondo tutta o

gran parte della loro sapienza sotto forma di note e digressioni, appare qua e là manifesta. Ma appunto perciò quella memoria rappresenta un prezioso documento della coltura e della maturità di studî e di convinzioni dell'Autore. Ivi per la prima volta egli proclama la sua ferma fede nelle « cause finali in natura » e traccia le prime linee del suo metodo d'investigazione e del sistema di filosofia naturale che egli professò per tutta la vita e arditamente sostenne in pubblico e in privato cogli scritti e colla parola. Difatti l'idea di un cieco inelluttabile fatalismo che governa le universe cose e quella dello intervento di un principio « presciente, intelligente e libero » che presiede alla organizzazione di tutti gli esseri viventi, qui campeggia audacemente di volo fra le righe.

Ma ci vollero ancora altri due anni perchè l'insigne nostro collega desse ampio svolgimento a queste sue idee. E vi si accinse pubblicando sul *Nuovo Cimento* il celebre suo lavoro: *Pensieri sulla Biologia vegetale* ecc. Pisa, 1867.

Chi legge questo libro oggi, dopo 40 anni dalla data della sua pubblicazione, può comprendere come esso abbia potuto levare un gran rumore e mettere lo scompiglio nel campo dei vecchi valvassori della scienza del tempo, filosofi o psicologi, botanici o botanofili che fossero. Le più vive e disparate discussioni destò massime in Italia. Si disse che tutta quella meravigliosa tela di fatti e di argomenti ordita dall'Autore a favore della sua dottrina, non fosse altro che uno sforzo di ardito trascendentalismo, tanto in ordine alle idee filosofiche sostenute, quanto riguardo ai criterî e alla essenza dei fenomeni relativi all'istinto, alle abitudini e agli atti della vita delle piante. Sopratutto ciò che rese il lavoro oggetto di viva critica furono i concetti psicologici e teleologici così arditamente e lucidamente esposti da F. Delpino nella sua dottrina.

Chi legge, ripeto quello scritto e lo legge senza preconcetti, resterà colpito dalla genialità e originalità di vedute e si sentirà attratto da un vivissimo sentimento d'ammirazione verso l'audace giovane Autore, anche se per caso in taluni apprezzamenti d'ordine psicologico o filosofico potesse da lui dissentire.

Primo e più importante còmpito che il Delpino si prefisse scrivendo i suoi *Pensieri sulla Biologia vegetale*, ecc, fu quello di definire gli scopi e i limiti della Biologia vegetale, elevando questo studio alla dignità di un ramo distinto della Botanica, del quale le sparse e incomplete nozioni erano state fino allora comprese ed incorporate fra quelle che « sono — com'egli dice — il legittimo retaggio della fisiologia ». A illustrare il suo concetto egli riferisce una grande quantità di esempî di fatti di ordine biologico, alcuni già conosciuti e non pochi originali, relativi al vario modo di esplicarsi delle funzioni biologiche, cioè della funzione della locomozione e di quella attrattiva e difensiva nel regno vegetale. Secondo F. Delpino, la Biologia vegetale studia i fenomeni e le funzioni della vita esteriore delle piante,

mentre formano oggetto della fisiologia i fenomeni e le funzioni della vita interna rappresentati dagli intimi processi della nutrizione e della propagazione.

Singolare è il concetto intorno alle cause e ai fini dei fenomeni biologici. È questo il punto più vulnerabile e più discusso della sua dottrina. Ma è con vera compiacenza da notare che il tempo ha in gran parte reso ragione al teleologismo di F. Delpino e molti conosco che, dopo aver gabellato di trascendentalismo la teorica Delpiniana, ne seguono incosciamente e spontaneamente il metodo nel pratico campo della investigazione. Secondo il Delpino, i fenomeni biologici sono d'indole vitale: un principio immateriale, intelligente, presciente presiede a essi; possono bensì contribuire alla loro manifestazione azioni chimiche e fisiche, ma solo come cause concomitanti o strumentali; essi sono il risultato di un piano « preconcetto di creazione o almeno di evoluzione ».

Il significato di queste ultime parole potrebbe forse far nascere il dubbio che il Delpino non fosse un convinto evoluzionista. È possibile pensare che l'eminente biologo abbia coll'avanzar degli anni maturato meglio le sue idee a questo proposito; è certo però che mai gli venne meno la fede nella dottrina della variabilità della specie; soltanto il suo concetto primitivo, che il regno vegetale provenisse dalla evoluzione di unico tipo primigenio, potè più tardi nella sua mente dar posto alla convinzione della esistenza di più o molti tipi evolutivi originarî. Alla teorica della variabilità della specie egli diede dunque piena adesione « come a quella — per servirmi delle sue stesse parole — che colla massima semplicità vale a renderci conto dello stato attuale dei corpi organizzati; ... essa ci schiude gli arcani e fin qui mal cogniti rapporti reciproci degli esseri naturali ».

Nonostante ciò, Federico Delpino è un avversario dichiarato della teoria Darwiniana e diventa implacabile dinanzi al Darwinismo materialista di Ernesto Häckel e seguaci, come ce lo dimostra in varî scritti pubblicati posteriormente e specialmente nel Discorso Accademico: *Il presente, il passato e l'avvenire della moderna psicologia*, in cui l'eminente Biologo assume un tono polemico vivace che contrasta colla serenità abituale della sua esposizione. Egli, ripeto, è un avversario del Darwinismo, poichè al suo vitalismo spiritualista teleologico ripugna ammettere l'intervento del caso come fattore di « scelta » nella lotta per la esistenza. La teorica della *selezione* è perciò, secondo lui, appena una plausibilissima e comoda maniera di spiegare la origine delle specie.

Le valide brillanti argomentazioni critiche addotte a conforto della sua tesi e ampiamente svolte due anni dopo nell'opuscolo: *Sulla Darwiniana teoria della Pangenesi*, ci fanno segnalare il Delpino come uno dei più eminenti critici dell'opera Darwiniana. Lo stesso C. Darwin, in una nota al suo libro: *Variazioni*, ecc., rende onore ai meriti del suo insigne avversario colle

testuali parole: « Molti scrittori hanno vivamente criticato questa ipotesi (quella della pangenesi); la migliore Memoria, senza dubbio, che sia pervenuta a mia conoscenza, è quella del prof. Delpino, intitolata: *Sulla Darwiniana teoria della Pangenesi*, 1869. Il prof. Delpino respinge l'ipotesi da me espressa ed io ho tratto grande profitto dalle critiche da lui fatte su tale argomento ».

Un altro punto non meno rilevante dell'opera: *Pensieri*, ecc. è laddove il Delpino stabilisce dei confronti fra la Biologia vegetale e la Morfologia. Secondo il suo pensiero, queste due discipline coesistono in perfetta armonia e dipendenza fra loro. Il rapporto di esse, per servirmi quasi delle sue frasi, è quello stesso che esiste fra spirito e materia, tra il principio agente e paziente. Epperò la Biologia impera e detta le sue leggi sulla morfologia. La morfologia, senza il soccorso della Biologia, diviene com'egli dice « un'arida e infeconda contemplazione di forme e metamorfosi, delle quali sfugge il concetto, la significazione, lo spirito ».

Con altre parole, l'organo nulla è da per sè medesimo: non altro che un simbolo, che acquista carattere, consistenza, dignità, significato reale, come strumento di lavoro vitale, o meglio, come espediente materiale per la esecuzione degli atti della vita (funzioni). E così i tessuti e le stesse cellule, isolamente considerate, sarebbero per sè stesse ben nuda e povera cosa se non ci fosse dato di rappresentarcele al pensiero come sede d'intimi reconditi processi vitali.

E così, generalizzando questi rapporti fra funzioni ed organi, l'idea Delpiniana rifulge ancor più luminosamente e irradia la sua luce anche al di là dei confini della pura Biologia vegetale e rivive nel moderno concetto della scuola Schwendeneriana che considera la indagine anatomica suddita alla fisiologia.

Se raccogliamo i concetti predominanti nel libro *Pensieri sulla biologia*, ecc., senza tener conto di ciò che esso contiene di puramente teorico e personale, troveremo anzitutto che Federico Delpino fu il primo istauratore e fondatore della *Biologia vegetale*. In secondo luogo, che egli tracciò le linee di un vasto e geniale programma d'investigazioni, alla cui attuazione dedicò tutto sè medesimo finchè visse. Infine, ciò che più interessa, attraendo verso l'opera sua l'attenzione del modo scientifico, diè novello vigoroso impulso ed un carattere interamente novo al movimento della Botanica odierna.

Quanto alla sua parte d'istauratore della Biologia vegetale, è da osservare che certo molti argomenti del dominio di questa disciplina erano già stati trattati precedentemente da altri e si riscontrano qua e là sparsi e confusi in opere o memorie speciali sotto le comuni nozioni di fisiologia o senza una sede determinata, come lo stesso Delpino avverte. Persino di alcuni capitoli della stessa Biologia vegetale scorgesi qualche fugace accenno nella magistrale opera Linneana: *Philosophia Botanica*; ma nessuno pense-

rebbe certo di attribuire al sommo Linné il merito di aver definito il cómpito di detta disciplina pur riconoscendo nel contenuto di qualcuno dei suoi famosi aforismi quasi una profetica intuizione di molti problemi riservati allo studio della moderna Biologia vegetale. L'opera di F. Delpino non è stata quella di un semplice operaio, che fedelmente e meccanicamente esegue i minuti particolari di una data macchina di complessa fattura senza punto interessarsi di sapere che cosa sarà o diverrà nell'insieme il suo lavoro. Più precisamente il suo cómpito può paragonarsi a quello di un eminente archeologo architetto, il quale da sparsi e minuti frammenti, smarriti e confusi fra i materiali da costruzione di un vecchio informe edificio, intuisce la esistenza di un grandioso monumento, da cui la umanità potrà apprendere la storia delle sue vicende, non più per bocca di mal sicure e frammentarie tradizioni; e raccoltili, sceverati dalla materia estranea, li mette poi in ordine e traccia le basi di quel monumento e quindi il contorno delle altre parti; in ultimo la superba mole sorge completa nelle sue linee generali e non restano che pochi dettagli che egli serba alla operosità delle generazioni future.

E fu davvero l'opera di F. Delpino grandiosa e di straordinaria importanza per la storia della evoluzione delle forme viventi, poichè, è chiaro, mentre il piano di esplicazione delle due funzioni conservative dell'individuo, — nutrizione e propagazione — presso tutti gli organismi riposa costantemente e invariabilmente sugli stessi e identici fondamenti, cioè, ovunque nei corpi viventi entrano in azione determinati fattori fisico-chimici e microscopiche porzioncelle di protoplasma sessuale, le funzioni eminentemente protettive, vale a dire le funzioni biologiche, richiedono, per la loro manifestazione ed attuazione, disposizioni le più infinitamente svariate, indice della somma plasticità dell'organismo e adattabilità alle molteplici influenze dell'ambiente. E così, la Biologia vegetale serve di guida alla investigazione degli svariati e infiniti rapporti e delle armonie che collegano nel gran centro della vita cosmica le singole vite degli esseri organizzati, ed assistita dai lumi della morfologia comparata, ci apre la via alla conoseenza delle leggi evolutive degli organismi nel tempo e nello spazio.

Nel 1865, trasferitasi la capitale del Regno da Torino a Firenze, Federico Delpino potè vedere in gran parte tradotti in realtà i suoi sogni. Nessun'altra sede avrebbe potuto essere da lui tanto ambita quanto Firenze per le ricche collezioni del Museo e dell'Orto dei Semplici e per le tradizioni botaniche della città stessa.

Appunto per ciò egli sentì più intenso il desiderio nella nuova residenza di maggiore libertà d'azione e di sciogliersi interamente da quei vincoli che lo legavano alla burocrazia. Per giunta era di quei tempi salito a più alto grado nell'impiego e quindi la migliorata posizione economica doveva far peso sulle sue decisioni. Eppure l'insigne Uomo non esitò un istante, e l'anno dopo, con animo lieto egli rinunziava a tutti cotesti presenti e possibili

futuri vantaggi per occupare il modestissimo posto di aiuto presso il Museo botanico fiorentino.

In tal modo Federico Delpino pervenne al primo e più umile gradino della carriera scientifica ufficiale.

Quattro anni dopo, cioè verso il 1871, fu nominato professore di Scienze naturali nel R. Istituto forestale di Vallombrosa dove rimase sino alla fine del 1875.

Durante questo primo periodo della sua vita scientifica, F. Delpino colla scorta di uno straordinario numero di originali, ingegnose, delicatissime osservazioni riflettenti i processi d'impollinazione, gettava i fondamenti della dottrina della biologia fiorale. Tali studî valsero ad affermare la fama di lui, specialmente all'estero, auspice Federico Hildebrandt, che con traduzioni e larghe rassegne ne diffondeva la conoscenza. A questo periodo appartengono principalmente la Memoria dal titolo: *Sugli apparecchi della fecondazione delle piante antocarpee*, Firenze 1867, e le celebri *Ulteriori osservazioni sulla Dicogamia del regno vegetale* edite negli Atti della Socieoà di Scienze naturali di Milano negli anni 1869 al 1875. Il primo lavoro non è che una sorta di sommario delle osservazioni biologiche da lui compiute negli anni 1865 e 1866. L'altra Memoria ha un'importanza classica per estensione, per originalità di osservazioni. Ma oltre a queste, essa contiene la discussione e la esposizione dei principî su cui fondasi la dottrina della Biologia fiorale.

Non è qui il luogo, nè il momento di esporre una minuta critica dei fondamenti di questa dottrina, quali scaturiscono dagli studî del nostro insigne collega. Rammenterò soltanto di volo come il tratto più sagliente e più caratteristico del concetto Delpiniano sia che il fiore, biologicamente considerato, non rappresenti altro che un apparecchio destinato ad assicurare le nozze incrociate, cioè, la *dicogamia* — secondo il termine da lui proposto e universalmente accettato. Se tale non fosse lo scopo della organizzazione dei fiori, non si troverebbe la ragione perchè essi di regola costituiscono degli apparati aperti e perciò liberamente esposti all'azione dei diversi fattori biologici: acqua, vento ed animali. In conseguenza, i fiori auto-fecondabili (omogami) rappresentano la eccezione e rimangono normalmente chiusi (cleistogami). In generale ad assicurare le nozze incrociate giovano svariatissime infinite disposizioni organiche oppure meccaniche, intese ad impedire l'intimo appulso degli elementi sessuali dello stesso fiore e a favorire quello di elementi sessuali appartenenti a fiori distinti della medesima specie. Tutti i caratteri florali non solo dipendono dall'adempimento della funzione dicogamica, ma particolarmente e nel tempo stesso dalla natura degli agenti della impollinazione. Per questo riguardo i fiori si dividono in *idrofili*, *anemofili* e *zoidiofili*.

Cotesti principî sono stati interamente e quasi allo stesso tempo confermati da molte altre osservazioni estese ad altri campi della biologia florale

stessa dall'Axell in Svezia, dall'Hildebrandt, dai fratelli Ermanno e Fritz Müller in Germania. È stato merito principale di F. Delpino lo aver fatto conoscere quali intime armonie regolano lo adempimento della funzione dicogamica, mentre il concetto delle nozze florali incrociate scaturisce evidente in lavori di data più antica e principalmente dal celebre scritto di C. C. Sprengel intitolato: *Il segreto carpito alla natura nella struttura e nella fecondazione dei fiori*, edito nel 1793, ed anche più tardi dalle geniali ricerche di Carlo Darwin sulla impollinazione delle Orchidee, sul dimorfismo florale, sugli effetti della fecondazione incrociata e autogamica, ecc. ecc.

Dunque, è bene dirlo per debito di giustizia e per rendere omaggio ai principî di lealtà e di onestà sempre professati da F. Delpino, che i veri istauratori della dottrina dicogamica sono stati lo Sprengel e il Darwin e se il Delpino, per somma sua modestia proclama come « padri della Biologia vegetale » questi due insigni naturalisti, egli soltanto allude alle loro magistrali ricerche e scoperte formanti il substrato più importante della Biologia vegetale stessa.

Alla fine del 1875 Federico Delpino fu nominato, in seguito a concorso, professore straordinario di Botanica presso l'Università di Genova; quindi, e sempre per concorso, passò all'Ateneo di Bologna; ed in ultimo a quello di Napoli. Fu questa l'ultima tappa della sua vita e della sua luminosa carriera scientifica.

Dopo la pubblicazione delle celebri *Ulteriori osservazioni*, ecc., la produzione scientifica di F. Delpino, sembra di preferenza diretta alla soluzione di problemi d'indole morfologica e tassonomica, in armonia per lo più ai concetti biologici da lui sostenuti nei primi lavori e particolarmente nei noti *Pensieri sulla Biologia vegetale*. Come documento di questa nuova forma di attività citerò la Memoria: *Breve cenno sulle relazioni biologiche e genealogiche delle Marantacee*, Firenze 1869.

Presso a poco dello stesso carattere e di maggiore entità è la Memoria *Contribuzione alla storia dello sviluppo del regno vegetale*, Genova, 1880. Il concetto Delpiniano intorno alla prevalenza dei caratteri biologici su quelli morfologici qui rifulge lucidamente applicato alla storia della evoluzione delle Smilacee.

Era intenzione dell'Autore di estendere i suoi studî e le considerazioni ad altri gruppi del regno vegetale; ma ne fu subito distratto da altre ricerche e specialmente dagli studî fillotassici.

Una rivelazione ancor più potente della originalità e dell'acume di concezioni dell'insigne nostro Collega sono gli studî sulla fillotassi.

Da un semplice elementarissimo esperimento meccanico per mezzo di un certo numero di sferette, tutte eguali, e riunite insieme secondo determinate direzioni, Delpino intuiva le cause e le leggi della fillotassi. Non è questo il luogo nè il momento di dare, anche brevemente, un cenno delle

magistrali dimostrazioni e deduzioni dell'illustre Autore. L'argomento da lui trattato è senza dubbio molto difficile; ma le felici disposizioni del suo talento, le sue tendenze e conoscenze di matematica giovarono moltissimo a rischiarargli l'arduo cammino. Le dimostrazioni, fondandosi sul rigore dei calcoli, mettono in rilievo meravigliose armonie geometriche e aritmetiche che governano la disposizione delle foglie.

Ma le deduzioni d'indole bio-morfologica o semplicemente morfologiche, sono ancor più notevoli. Secondo F. Delpino, infatti, le cause della fillotassi sono di natura meccanica e rispondono a esigenze d'ordine statico intese ad assicurare all'organo quell'idoneo grado d'equilibrio di posizione del quale ha bisogno. Possono bensì cause fisiologiche, biologiche ed ereditarie concorrere a modificare le disposizioni originarie, ma il principio meccanico primitivo resta sempre costante nella sua esistenza.

Come ultimo naturalissimo corollario degli studî sul meccanismo fillotassico risulta il principio, che le foglie sono tutt'altro che organi *periferici* o *appendicolari*, come diconsi; il loro fondamento primitivo è centrale. Ciò che è stato finora considerato come fusto non è che una congenita fusione delle basi di un numero indeterminato di foglie: un sistema caulino o assile, organicamente e morfologicamente distinto, quindi non esiste. Epperò la parola fusto è una semplice espressione topografica e non morfologica. Il Delpino impiega il termine *fillopodio* per indicare quest'ultima regione.

Riflettendo sulla importanza di queste conclusioni, fa meraviglia come gli studî fillotassici del Delpino e le applicazioni di essi alla morfologia fogliare, non sieno stati accolti collo stesso favore come quelli precedenti d'indole strettamente biologica. Essi ebbero scarsi seguaci specialmente all'estero nel pubblico scientifico, certamente influenzato dalle ricerche dello Schwendener sullo stesso argomento. Non furono però oggetto di critica, se togli da parte di Casimiro Decandolle qualche debole tentativo, che del resto il Delpino seppe brillantemente respingere nella Memoria: *Studî fillotassici*, Genova, 1895.

Si direbbe che le ricerche del nostro insigne Collega sieno passate quasi inosservate. A parte l'albagia esclusivista di qualche scuola di là dalle Alpi, gli ammiratori abituali e gli amici adducono come scusa la materia da se stessa astrusa e trattata in una lingua, cioè l'italiano, che non tutti sufficientemente conoscono. Epperò il chiaro prof. Ludwig ne aveva preparato una traduzione; ma non fu possibile trovare un editore che ne assumesse le spese della stampa. È doloroso leggere in Celakowki, il quale trattava recentemente la quistione del significato morfologico della foglia in rapporto al fusto confermando pienamente le deduzioni del Delpino, che egli non ha potuto formarsi un concetto chiaro della dottrina dell'insigne Collega per le sue « insufficienti cognizioni linguistiche, comunque ritenga del tutto esatto il fondamento di quelle deduzioni ».

Del resto la più eloquente conferma di questo stesso giudizio ci è fornita quasi tutti i giorni dalla indagine anatomica, la quale, dimostrando la perfetta continuità ed omologia dei tessuti costituenti il fusto rispetto a quelli che determinano la organizzazione della foglia e mettendo in chiaro le più intime particolarità morfologiche dello sviluppo primordiale del germoglio vegetativo, inducono sempre più la convinzione che il significato morfologico della foglia è realmente quale venne concepito da Federico Delpino colla scorta delle sue ricerche sulla fillotassi.

Dopo gli studî fillotassici la produzione scientifica del Delpino, più ragguardevole per estensione ed anche di notevole importanza, comprende una serie di Memorie riflettenti i fenomeni di mirmecofilia nel regno vegetale. — anche questo un altro interessante capitolo della Biologia vegetale, alla cui istaurazione egli legava il suo nome.

Già in un piccolo scritto, dal titolo: *Sui rapporti delle Formiche colle Tettigometre e sulla genealogia degli Afidi e dei Coccidi*, pubblicato nel Bollettino della Società Entomologica italiana, Firenze, 1872, il Delpino segnalava dei curiosissimi rapporti di simbiosi fra Formiche e Cicadelline a scopo di mutuo benefizio, in quanto che, da una parte alle Formiche era assicurato il vantaggio di poter raccogliere e cibarsi del liquido zuccherino emesso dalle Cicadelline a goccie per la parte posteriore del corpo, dall'altra queste ultime venivano a porsi sotto il valido patrocinio delle stesse Formiche. Senza tener conto delle importanti considerazioni di ordine filogenetico riflettenti Afidi, Cocciniglie e Tettigometre, quel lavoro contiene un fugacissimo ricordo di un'altra categoria di rapporti mutualistici esistenti fra piante e formiche, ai quali il Delpino attribuiva più tardi il nome di mirmecofilia o di funzione mirmecofila. Tale accenno si riferisce al fatto che alcune specie di formiche dimorano sedentariamente sulle glandule nettarifere picciolari di varie Malpighiacee e si comportano precisamente come in presenza delle Tettigometre.

Questo richiamo prova che l'argomento della mirmecofilia fosse già nella mente di Federico Delpino; ma solo due anni dopo esso formava oggetto di una particolare pubblicazione intitolata: *Rapporti tra insetti e tra nettari estranuziali in alcune piante*, inserita nello stesso Bollettino Entomologico, anno VI, 1874.

Contemporaneamente e indipendentemente dal Delpino gli stessi rapporti venivano rilevati e confermati da Thomas Belt mediante analoghe osservazioni compiute nello Stato di Nicaragua in America.

Da quel tempo fino al 1885, F. Delpino rivolse tutta la sua attenzione ad approfondire le prime indagini e ad accrescere il campo delle conoscenze su tale argomento e come frutto di tutto questo intenso lavoro va ricordata l'opera: *Funzione mirmecofila nel Regno Vegetale*, prodromo di una monografia delle piante Formicarie.

Dirò brevemente che il concetto della Mirmecofilia è singolarmente originale. Esso avrà potuto a prima giunta sembrare anche ardito, quali in generale appariscono tutte le idee nuove e che hanno un fondamento di spiccata originalità. Ma oggi nessuno porrà in dubbio il valore e la serietà della dottrina della mirmecofilia.

Secondo Federico Delpino, la funzione mirmecofila è una delle molte e svariate forme di manifestazione degli adattamenti dell'organismo vegetale a scopo di difesa, mediante la quale determinate specie di piante si trovano poste sotto la immediata protezione delle formiche. Molto raramente siffatto patrocinio è deferito, principalmente o subordinatamente, a insetti molto affini alle formiche, cioè, a vespe, icneumonidi e a crisidi; ma sempre l'azione delle formiche ha la massima prevalenza. Questo fatto, come vedesi, richiama ad analoghi casi si simbiosi, a fine di mutuo vantaggio, conosciuti presso le stesse formiche, gli afidi, le cocciniglie, ecc.

A dare un'idea anche fugacissima della importanza di quest'opera basterebbe ricordare la paziente e particolareggiata rassegna descrittiva delle piante mirmecofile, e delle relative disposizioni. Essa comprende ben circa 3000 specie di sole mirmecofile a nettàrî estranuziali appartenenti a poco meno che 300 generi e a 46 famiglie vegetali. Il solito singolare acume di critica e la solita originalità rendono quest'opera una delle più notevoli fra quelle che annoveri la bibliografia biologica di quest'ultimo decennio.

Nella mente di Federico Delpino resta sempre dominante l'idea della prevalenza della Biologia sugli altri rami della Botanica ed essa forma la nota caratteristica di tutta quanta la sua produzione scientifica, anche quando questa si allontana dal campo della pura biologia e tocca i confini della morfologia oppure della geografia botanica. Essa, come vedemmo, trovò la sua prima estrinsecazione e pratica applicazione nella ricerca delle relazioni filogenetiche delle Marantacee e Smilacee. Ma cogli anni e colla cresciuta esperienza, diviene sempre più matura e al pensiero dell'insigne Uomo si affaccia subito il concetto di un radicale piano di riforma della classificazione delle piante in base ai criterî apprestati dalla Biologia associata al metodo filogenetico e alla morfologia e comprendente la considerazione, se non di tutti, almeno di molti principali gruppi o famiglie o tribù del regno vegetale. Tale metodo rappresenta, secondo Delpino, *il non plus ultra* della perfezione, poichè tutte le riforme e tutti i piani di classificazione finora elaborati ed escogitati si appoggiano esclusivamente sui criterî morfologici; donde appunto la debolezza e la insufficienza dei metodi naturali vigenti.

Come espressione ed applicazione di questi nuovi principî Federico Delpino pubblicava nna serie di elaborate Memorie dal titolo: *Applicazione di nuovi criterî per la classificazione delle piante*, Bologna, 1888-94; ammirevolissime sotto ogni aspetto e soprattutto per le profonde cognizioni che egli rivela nel campo della sistematica.

Anche la Geografia botanica assurge nella mente del Delpino al più alto grado d'importanza sotto la guida della indagine biologica; associata alla Morfologia e alla Paleontologia, essa concorre a fondare la storia della evoluzione del regno vegetale, ed è perciò — per servirmi delle sue stesse parole — « il coronamento degli studî filologici ». A questi precisi concetti vediamo infatti particolarmente ispirati i lavori che portano il titolo: *Rapporti fra la evoluzione e la distribuzione geografica delle Ranunculacee*, Bologna, 1899; *Comparazione biologica di due flore estreme artica ed antartica*, Bologna, 1900; *Studio di geografia botanica secondo un nuovo indirizzo*, Bologna, 1898.

Ma questa rapida rassegna dell'opera scientifica di Federico Delpino è tutt'altro che completa. Dal 1865, data della sua prima pubblicazione, fino al momento in cui si spense la sua nobile esistenza, non tacque un solo istante il suo genio fecondo. La facilità e lucentezza di concezioni in lui fu pari alla prontezza vel tradurre in iscritto le sue idee e alla lucidità della esposizione. I suoi manoscritti sono lindi, tersi e mostrano rari pentimenti nella forma. I lavori da me ricordati giovano solo a mettere in rilievo i tratti più saglienti e più caratteristici dell'opera sua. Taccio dunque dei tanti e tanti scritti di minore estensione da lui pubblicati nel non breve periodo di quarant'anni al quale si riferisce tutta la sua produzione scientifica. Dirò semplicemente che gli argomenti trattati interessano quasi tutti i rami della Biologia vegetale. Notevoli sono gli studi sulla Eterocarpia, sulla viviparità, sulla simbiosi fra Epatiche e Rotifere, sulle piante a bicchiere, sulla disseminazione, sull'acarofilia, sulla biologia delle Ginnosperme, ecc. Parecchi scritti comprendono anche originali studî d'indole morfologica, quali p. e. quelli sulla Pseudanzia, sui fiori monocentrici e policentrici e sui fenomeni di metamorfosi e idiomorfi.

E così raccogliendo ora le nostre impressioni attraverso questa rapida rassegna dell'opera scientifica di F. Delpino, dobbiamo riconoscere quanta sia stata grande la sua influenza sul progresso della Botanica in questi ultimi quarant'anni. Ed invero le conoscenze sulla vita esteriore dei vegetali e gli innumerevoli fatti da lui principalmente raccolti in ordine a questa categoria di fenomeni, non rappresentano soltanto per sè stessi un ricco contributo di geniali ed originalissime scoperte, ma colle loro applicazioni alla dottrina della evoluzione delle forme organiche, alla Morfologia e alla Geografia botanica, segnano allo avvenire della scienza di Flora la vista di novi luminosi orizzonti. Ed a questo titolo rifulge più splendida l'opera del nostro eminente Collega, il nome del quale può a buon diritto essere rammentato insieme a quelli dei pochissimi e grandi maestri della Botanica.

Sol chi possiede il raro privilegio di essere un profondo osservatore della natura può divenire, così nell'Arte, come nella Scienza, un geniale creatore

e riformatore. E tale, come vedemmo, fu il Delpino. Epperò non deve sembrare esagerato lo affermare che la sua figura presenti parecchi punti di contatto con quella di Carlo Linné: gli uomini e le opere loro vanno giudicate alla prova e secondo lo spirito e le tendenze dei tempi nei quali vissero, e chi rammenta un poco la storia della Botanica e le condizioni delle scienze naturali in generale verso la prima metà del secolo XVII, chi conosce le opere del sommo Svedese e qual profondo sentimento egli ebbe della natura, non attribuirà certamente a soverchio affetto di discepolo e d'amico questa mia affermazione. Ormai la Biologia vegetale, che fu il campo della gloria del nostro insigne Collega, richiama a sè una parte notevole del movimento della Botanica moderna. Cattedre particolari per lo insegnamento di essa sono state istituite in alcune Università dell'estero. Un'attiva propaganda si è iniziata presso alcuni Stati, perchè le nozioni della biologia delle piante formino la base di una riforma dello insegnamento della Botanica nelle scuole secondarie. E così l'opera di Federico Delpino si afferma tutti i giorni salda nei suoi fondamenti.

Ed ora, egregi Colleghi, permettetemi poche altre parole, chè io rammemori le virtù dell'uomo.

Federico Delpino, conosciuto nell'intimo della famiglia e della vita dello scenziato, ci richiama alla figura di qualche personaggio delle famose vite di Plutarco; in Lui i due tipi del filosofo naturalista e del cittadino si confondono in unica semplicissima figura. La sua anima è tersa e limpida come un cristallo: l'unica sua ambizione — se così può dirsi — è quella del bene e del progresso della sua diletta scienza. Epperò visse sempre quasi da solitario e mai sollecitò onori e pochi n'ebbe, ma tardivi; pervenne al grado di Professore nelle Università di Genova, di Bologna e di Napoli solamente per merito di concorso. Fu ascritto alle principali Accademie del mondo a titolo d'onore; molto tardi entrò a far parte della nostra.

La sua cultura è vasta, variata e va oltre i confini delle ordinarie conoscenze del botanico e naturalista. Stupisce il pensare com'egli, così intensamente occupato dei suoi prediletti studî, abbia potuto acquistare tanta profondità di cognizioni anche in rami dello scibile molto disparati; persino l'arte musicale ebbe in lui un cultore appassionato e intelligente. Il che prova che per potersi elevare a singolare grado di eccellenza col privilegio del talento è necessario anche che questo s'innalzi e si espanda oltre i confini che segnano il dominio di quella data preferita disciplina.

Federico Delpino fu un uomo veramente singolare e fascinante e così egli potè in tutta la sua efficacia esplicare il ministero del professore. Ma il suo fascino non risiede nelle forme esteriori e nel dire; ma la fede, l'ardore sempre giovanile e la potenza luminosa delle argomentazioni, conquidono e avvincono potentemente.

Appunto a questa fede egli deve le più grandi consolazioni, poichè, si

sa, lo sconforto della vita nasce collo spengersi e col venir meno degli ideali; e il Delpino conservò sempre, sempre, anche coll'avanzar degli anni e sotto il peso delle gravi sofferenze corporee, questa fiamma, per cui tutti i suoi lavori portano la piacevole espressione di una sorprendente freschezza di giovanile ispirazione, privilegio del quale rari esempi porge la vita di altri insigni uomini.

In Lui lo spirito signoreggiò *tutto*: esso gli trasfuse la scintilla divinatrice del genio, indagatore, per cui potè e seppe strappare alla natura i più arcani misteri; esso gli die' la rassegnazione e la calma durante le inevitabili avversità della vita e la lotta colla sua malferma salute. Io che gli fui talora vicino in alcune crisi del suo stato asmatico, ne riportai sempre la impressione che l'intenso amore alla investigazione agisse sul suo corpo come un miracoloso lenitivo.

Egli morì la mattina del 14 maggio di quest'anno nel pieno vigore delle sue facoltà intellittive, ma inconscio del grave stato; tanto era abituato alle sofferenze prodotte dall'asma. In quelle ultime settimane si era maturato nella sua mente il piano di un lavoro originalissimo sulla biologia delle Portulacacee e gruppi affini in collaborazione con alcuni suoi allievi e pochi istanti prima che esalasse la sua anima egli avea, fra gli spasimi e lo strazio del lugubre momento, discusso intorno ad alcuni punti di quel lavoro. Ma la morte inesorabilmente lo colse e l'ultima parola, l'ultimo suo pensiero, l'ultimo palpito fu per la sua diletta scienza!

Il Presidente Blaserna legge la seguente Commemorazione del Socio straniero T. R. Thalèn:

La nostra Accademia ha fatto una grande perdita colla morte del suo Socio straniero Tobia Roberto Thalèn, avvenuta il 27 luglio 1905.

Egli nacque a Köping il 28 dicembre 1827, fu proclamato dottore in filosofia nella Università di Upsala nel 1854, studiò all'estero negli anni 1856-59, percorrendo l'Inghilterra, la Francia e la Germania. Nel 1861 fu nominato professore aggiunto di fisica ad Upsala, nel 1869 professore titolare di fisica nel Politecnico di Stoccolma, nel 1873 professore di meccanica ad Upsala e nell'anno successivo 1874 ebbe l'ambita cattedra di fisica nell'Università di Upsala, che egli tenne con grande lustro sino al 1896, anno in cui si ritirò col titolo di professore emerito.

I lavori più importanti del Thalèn riguardano l'analisi spettrale. Egli fu il grande collaboratore e continuatore dell'Angström, in quel classico lavoro che contiene la determinazione, in cinque decimali significative, delle lunghezze d'onda per le linee di Fraunhofer nello spettro solare e per il loro paragone colle strie lucide dei metalli; lavoro di lunga lena, che ha fatto epoca nella storia della spettroscopia, ed è stato considerato lungamente da

noi tutti come l'ultima parola della scienza in questo ramo tanto geniale e tanto importante della fisica.

È stato Thalèn stesso colui che gettò un primo dubbio sul valore assoluto di queste determinazioni, quando fece sapere che il metro campione, col quale il reticolo da essi adoperato era stato confrontato, non aveva la lunghezza da essi supposta di metri 0,999 81, bensì quella di metri 0,999 9384; il che portava per necessaria conseguenza tutto uno spostamento complessivo dello spettro, per cui tutti i valori del catalogo Angström-Thalèn, per le singole lunghezze d'onda, andavano moltiplicati per il rapporto di queste due cifre.

Ma questo non fu il solo perfezionamento arrecato dal Thalèn all'opera comune. È noto quale immenso progresso nella determinazione assoluta della lunghezza d'onda era dovuto alle brillanti ricerche del Michelson; il quale, col mezzo del suo metodo fondato sulle interferenze, riuscì ad aggiungere, alle cinque decimali significative del catalogo Angström-Thalèn, due nuove decimali in più, per alcune strie del cadmio, da lui prescelte con somma cura. Il che significa, in altri termini, che egli in queste sue misure raggiunse una esattezza cento volte maggiore di quella ottenuta dai suoi predecessori. Con ciò fu risoluto un problema, per mezzo secolo creduto insolubile: quello cioè di dare al metro una definizione naturale e precisa in modo che, se per una causa qualsiasi l'attuale metro prototipo andasse distrutto o deteriorato, si possa con serena e sicura scienza ricostruirlo. E l'errore probabile, a cui si andrebbe incontro in tale ricostruzione, sarebbe inferiore al micron.

Questo successo, per così dire insperato, costituisce certamente uno dei titoli di gloria maggiori per l'Ufficio internazionale di pesi e misure, sotto la cui egida queste ricerche furono eseguite e si continuano tutt'ora. È codesta la realizzazione di un antico sogno dei nostri predecessori, i quali, immaginando il metro, lo volevano una unità naturale e non semplicemente arbitraria.

Dopo le brillanti ricerche del Michelson, il Thalèn si domandò, se il metodo classico del reticolo, da lui adoperato insieme con Angström, non permetteva di raggiungere il grado di esattezza ottenuto dal Michelson. Egli si accorse che il reticolo di Nobert da essi usato non era perfetto e lo sostituì con altro costruito da Rowland; indi lo fece campionare all'Ufficio internazionale di Breteuil; adoperò infine uno spettrometro che permetteva letture angolari fino ad un decimo di secondo. In tal modo egli giunse a dimostrare, per le tre strie del cadmio prescelte dal Michelson, che anche coll'antico metodo perfezionato del micrometro si ottengono risultati perfettamente comparabili in esattezza a quelli ottenuti col metodo interferenziale.

Questa esatta concordanza, di due metodi tanto diversi fra di loro, è veramente notevole. Essa permette di concludere che la misura delle lunghezze d'onda è una delle più esatte che la fisica possieda e può stare alla pari colle determinazioni dei pesi e dei tempi.

I lavori del Thalèn furono molto apprezzati all'estero. Nel 1884 la Royal Society di Londra gli conferiva la medaglia Rumford; nel 1885 fu eletto membro del Comitato internazionale di Pesi e Misure, e quando, tre anni or sono, egli si ritirò per avanzata età, fu nominato membro onorario di esso. Nel 1902 la nostra Accademia lo elesse Socio straniero.

Era uomo di grande semplicità di modi e di estrema modestia. Mi sia lecito di dire quanto io mi senta onorato di essergli stato collega.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario Cerruti presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle inviate dai Soci Lorenzoni, Mattirolo, Taramelli, Pascal, Berthelot, Haeckel, Helmert, Lockyer, Noether e Pflueger; presenta inoltre alcune pubblicazioni riguardanti la scienza delle costruzioni, del prof. C. Guidi, e l'opera del prof. F. Amodeo: *Vita matematica napoletana; studio storico, biografico, bibliografico*. Lo stesso Segretario segnala tre volumi delle pubblicazioni decennali della Università di Chicago, e una Raccolta di scritti botanici edita da U. Martelli in occasione del 50° anniversario della morte di F. Barker Webb.

Il Presidente Blaserna fa omaggio, a nome del prof. Duhem, dell'opera: *Les origines de la Statique*, e comunica la lettera seguente colla quale l'autore inviava in dono il suo lavoro:

Monsieur le Président,

Je vous demande la permission de faire hommage à l'Académie du premier volume de mes recherches sur les origines de la Statique. J'ai pensé que l'Académie voudrait bien accorder quelque intérêt à cet ouvrage. Sa belle publication du *Codice Atlantico* de Léonard de Vinci montre, en effet, quelle est son estime pour l'œuvre de ce grand génie. Or, bien qu'il m'ait été impossible de consulter le *Codice Atlantico*, j'ai pu par une étude attentive des autres manuscrits de Léonard, montrer ce que cet illustre artiste devait à la science de ses prédécesseurs, et combien il l'avait enrichie avant de la transmettre à ses successeurs.

Une partie des résultats de ce travail se trouve dans le volume que je vous adresse aujourd'hui. Le reste se trouvera dans d'autres volumes dont j'espère que l'Académie accueillera favorablement l'hommage.

Croyez, Monsieur le Président, à mes sentiments les plus respectueux.

P. Duhem
Correspondant de l'Institut de France,
Professeur de Physique théorique à la
Faculté des Sciences de Bordeaux.

Il Socio Cannizzaro offre, a nome dell'autore prof. Moissan, due nuovi volumi del *Traité de Chimie minérale.*

Il Socio Millosevich fa omaggio di un lavoro dell'ing. A. Tonetti, avente per titolo: *Sulle elevate temperature osservate in Italia nel luglio 1905*, e ne parla.

CORRISPONDENZA

Il Presidente Blaserna presenta un piego inviato dal sig. Nicola Trojani, perchè sia conservato negli Archivi accademici.

Il Segretario Cerruti dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti:

Ringraziano per le pubblicazioni ricevute:

La R. Accademia delle scienze di Lisbona; la R. Accademia di scienze ed arti di Barcellona; l'Accademia delle scienze di Nuova York; l'Accademia di scienze naturali di Filadelfia; le Società zoologiche di Amsterdam e di Tokyo; le Società geologiche di Londra e di Sydney; la Società Reale di Londra; la Società degli ingegneri civili di Parigi; il Museo di Cape Town; l'Osservatorio di San Fernando; la R. Scuola Navale di Genova; l'Università e l'Osservatorio Harvard di Cambridge Mass.; l'Università di Sydney; la Biblioteca Vaticana; la Biblioteca Reale di Berlino.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA
presentate nella seduta del 5 novembre 1905.

Agamennone S. — Tremitoscopio ad azione elettrica. Modena, 1904. 8°.

Albert de Monaco. — Expériences d'enlèvement d'un hélicoptère (Extr. des Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. T. CXL, 15 mai 1905). Paris, 1905. 4°.

Id. — Sur la campagne de la « Princesse Alice » (Extr. des Comptes rendus des séances de l'Acad. des Sciences. T. CXL. 22 mai 1905). Paris, 1905. 4°.

Alla memoria dei professori Sebastiano Richiardi e Fausto Sestini. XXIX gennaio 1905. Pisa, 1905. 8°.

Amodeo F. — Vita matematica napoletana. Studio storico, biografico, bibliografico. Parte prima. Napoli, 1905. 8°.

Antoniazzi A. — Osservazioni di pianeti e di comete, fatte negli anni 1899 e 1900 (Contributo dell'Osserv. astron. della R. Univ. di Padova). Padova, 1902. 8°.

Angelitti F. — Il problema della forma della terra nell'antichità (Discorso premesso al Calendario astron. commerciale di Palermo per l'anno 1905). Palermo, 1905. 8°.

Id. — Recensione critica delle due Memorie pubblicate nei tomi LI e LII della R. Accad. delle Scienze di Torino dal dott. G. Boffito intorno alla « Quaestio de aqua et terra ». Perugia, 1905. 8°.

Ballatore (*gen. C.*). — La découverte Olivero « La terre ne tourne pas autour du soleil ». Rome, 1905. 8°.

Baxandal F. E. — On the enhanced lines of iron, titanium and nickel (from the Astrophys. Journ., Vol. XXI, n. 4). Chicago, 1905. 8°.

Berlese A. — Acari nuovi. Materiali pel « Manipulus » (Dal *Redia*, vol. II, fasc. 2. Firenze, 1905. 8°.

Id. — Acari nuovi. Manipulus IV (dal *Redia*, vol. II, fasc. 2°. 1904). Firenze, 1905. 8°.

Berthelot M. — Traité pratique de calorimétrie chimique. Paris, 1905. 8°.

Borredon G. — Excelsior, ovvero l'Astronomia ridotta alla sua più semplice espressione. Pozzuoli, 1905. 8°.

Boulenger G. A. — IV. Reptilia and Batrachia (Zoolog. Record, vol. XXXIX, 1902). London, s. a. 8°.

Brusina S. — Fauna fossile terziaria di Markusevec in Croazia (Glasnika Hrvatskoga naravoslovnoga druztva. VII Godina) Zagreb, 1892. 8°.

Id. — Iconographia Molluscorum fossilium in tellure tertiaria Hungariae, Croatiae, Slavoniae, Dalmatiae, Bosniae, Herzegovinae, Serbiae et Bulgariae inventorum. Atlas XXX tabularum lithogr., volumen: Pars altera operis « Matériaux pour la Faune malacologique néogène de la Dalmatie, de la Croatie, etc. ». Zagabriae, 1902. f.

Cremonese G. — La fedina sanitaria (Profilassi dell' eredità patologica). Roma, 1905. 8°.

Dictionnaire biographique internationel des écrivains, des artistes, des membres des sociétés savantes. Tome XIV, pagg. 169-176 (Coll. des Grands Diction.). Paris, s. a. 8°.

Faccin D. F. — L'eclisse solare del 30 agosto 1905. Risultati del calcolo per la città di Schio e per le principali città del Veneto. Schio, 1905. 8°.

Favaro G. A. — La durata dell'insolazione a Padova (Contr. dell'Osserv. astronomico della R. Univ. di Padova). Venezia, 1905. 8°.

Festschrift zur Feier des fünfzigjährigen Bestehens des Eidg. Polytechnikums. Erster Teil-Geschichte der Gründung des Eidgenössischen Polytechnikums, mit einer Uebersicht seiner Entwickelung 1855-1905 von W. Oechsli. Zweiter Teil. Die bauliche Entwicklung Zürichs in Einzeldarstellungen von Mitgliedern des Zürcher Ingenieur und Architektenvereins. Zürich, 1905. 4°.

Folkmar D. — Album of Philippine Types — Christians and Moros. Manila, 1904. 4°.

Gaceta de Matemáticas — Revista mensual. Año III — Febrero 1905, n. 2. Madrid, 1905. 8°.

Galdieri A. — La Malacofauna triassica di Giffoni nel Salernitano. Napoli, 1905. 4°.

Guidi C. — Lezioni sulla scienza delle costruzioni. Parte quarta: Teoria dei ponti. Torino, 1905. 8°.

Id. — Risultati sperimentali su Conglomerati di cemento, semplici e armati (Atti della Soc. degl'Ing. e degli Arch. di Torino, 1905). Torino, 1905. 8°.

Id. — Una proprietà degli archi elastici (Accad. delle Sc. di Torino, anno 1904-05). Torino, 1905. 8°.

Haeckel E. — Der Kampf um den Entwickelungs-Gedanken. Drei Vorträge. Berlin, 1905. 8°.

Helmert F. R. — Ueber die Genauigkeit der Kriterien des Zufalls bei Beobachtungsreihen (Sitzungeber. d. K. Preuss. Akad. d. Wissensch. 1905 XXVIII). Berlin, 1905. 8°.

Hepites St. C. — Materiale pentru Sismografia Românici. XI. Seismele din anul 1904. St. n. (Ext. din Analele Acad. Rom. S. II, T. XXVII, Mem. sect. siint.). Bucuresti, 1905. 4°.

In memoria di Giulio Bizzozero (Relazione della cerimonia e discorsi, 8 aprile 1905. 1905, s. l. 8°.

Jatta A. — Licheni esotici dell'Erbario Levier, raccolti nell'Asia meridion., nell'Oceania, nel Brasile e nel Madagascar (Dal *Malpighia*, anno XIX, vol. XIX). Genova, 1905. 8°.

Julius W. H. — (Total eclipse of the Sun, May 18, 1901) N. 3°. Polarimetrie studies of the Corona. N. 4. Heat Radiation of the Sun during the eclipse. Reports on Dutch Expedition to Karang Sago, Sumatra (Publ. by the Eclipse Committee of the R. Acad., Amsterdam. Utrecht, 1905. 8°.

Kiseljak M. — Grundlage einer Zahlentheorie eines speziellen Systems von komplexen Grössen mit drei Einheiten. Bonn, 1905. 8°.

Lebon E. — Pour l'histoire des hypothèses sur la nature des taches du soleil (IIème Congrès intern. de Philosophie. Genève 1904. Extr. des Compt. Rendus du Congrès. Genève, 1905. 8°.

Lockyer N. — Further Researches on the Temperature Classification of Stars. n. 2 (From the Proceed. of the R. Society, vol. 76 *A*, 1905. London, 1905. 8°.

Id. — Man annual variations of barometric pressure in certain regions made at the Solar Physics Observatory, South Kensington (Solar Physics Committee). London, 1905. 4°.

Lockyer N. — On the Observations of Stars made in some British Stone Circles. Preliminary Note (from the Proced. of the R. Society, vol. 76 *A*. London, 1905. 8°.

Lockyer W. J. S. — The Spectroheliograph of the solar Physics Observatory (from the Monthly Notices of the R. Astr. Society, vol. LXV, n. 5). London, 1905. 8°.

Loliée F. — Analyse des travaux mathématiques da M. Ernest Lebon. Paris, 1905. 8°.

Longo B. — Acrogamia aporogama nel Fico domestico (*Ficus carica* L). (Ann. di Bot., vol. III, fasc. 1°). Roma, 1905. 8°.

Id. — Contribuzione alla Flora calabrese. Escursione alla Sila (Ann. di Bot., vol. III, fasc. 1°). Roma, 1905. 8°.

Id. — Il Pinus leucodermis Ant. in Calabria (Ann. di Bot., vol. III, fasc. 1°). Roma, 1905. 8°.

Lönnberg E. — Peter Artidi. A bicentenary memoir, ecc., translated by W. E. Harlock. Upsala, 1905. 8°.

Lorenzoni G. — Osservazioni ed occultazioni di ecclissi (Contrib. dell'Osserv. astron. dell'Univ. di Padova). Venezia, 1902. Padova, 8°.

Id. — Pietro Tacchini nei primordi della sua carriera astronomica a Padova, raccomandato da Giuseppe Bianchi a Giovanni Santini. Venezia, 1905. 8°.

Macchiati L. — Cenno biografico del prof. Federico Delpino. Savona, 1905. 8°.

Manasse E. — Sopra alcune rocce eruttive della Tripolitania. Roma, 1905. 8°.

Id. — Cenni sul macigno di Calafuria e suoi minerali. Pisa. 1905. 8°.

Martelli U. — Webbia. Raccolta di scritti botanici pubblicati in occasione del 50° anniversario della morte di Filippo Barker Webb. Edito da A. Martelli, Firenze, 1905. 8.°

Masoni U. — Il problema degli acquedotti di Napoli. Napoli, 1905. 8°.

Mattirolo O. — Come le ariste delle Graminacee penetrano e migrano nei tessuti degli animali (Giorn. della R. Acc. di Medicina di Torino. Estr. dal vol. XI, anno LXVIII, fasc. 4). Torino, 1905. 8°.

Meli R. — Alcune note di Geologia prese in una escursione ad Ardea nel circondario di Roma (Con Bibliografia geologica sulla Regione Ardeatina). Roma, 1905. 8°.

Moissan H. — Traité de Chimic minérale, publié sous la direction de... Tome deuxième. — Métalloides, fasc. II. — Tome quatrième. — Métaux, fasc. II (vol. 2). Paris, 1905. 8°.

Morandi L. — Contribucion al estudio de la climatologie particular de Montevideo, y general del Uraguay. Montevideo, 1904. 4°.

Morselli E. — Psichiatria e Neuropatologia. — Discorso inaugurale (XII Congresso della Soc. Freniatrica Italiana). Reggio-Emilia, 1905. 8°.

Niedermann M. — Contribution à la critique et à l'explication des gloses latines (Rec. de Travaux publ. per la Fac. des Lettres. — Acad. de Neuchatel). Neuchatel, 1905. 8°.

Noether M. — George Salmon. (Sonderabd. aus Mathemat. Annalen LXI B. I H.). Leipzig, 1905. 8°.

Oom F. — Méthodes de calcul graphique en usage à l'Observatoire royal de Lisbonne (Tapada) (Ext. du Boletin da Direçâo general da Instruçâo publica, IVe Année). Lisbonne, 1905. 8°.

Oechsner de Coninck, Raynaud et *Chauvenet.* — Contribution à l'étude des acides organiques et des composés amidés et inamidés. Fasc. 1er. (Univers. de Montpellier. — Inst. de Chimie . . .). Montpellier, 1905. 8°.

Paola G. di — La pressione atmosferica e sue relazioni con l'attività del Vessuvio nel periodo 1871-1905. (Boll. della Soc. de' Nat. di Napoli. Anno XXX, vol. XIX). Napoli, 1905. 8°.

Passerini N. — Esperienze per combattere la Peronospora della vite. Sesta serie (1904) (Dagli Atti della R. Acc. dei Georgofili. Quinta serie, vol. II, 1905). Firenze, 1905. 8°.

Id. — Sulla vinificazione con mosto sterilizzato, mediante solfiti e fermenti adattati al mezzo solforoso. 2a Nota (Dagli Atti dell'Accad. dei Georgofili. Quinta serie, vol. II, 1905). Firenze, 1905. 8°.

Pascal E. — Sulla classificazione delle superficie di Kummer (Dai Rend. del R. Ist. Lombardo di scienze, ecc. S. II, vol. XXVIII, 1905). Milano, 1905. 8°.

Pepere A. — Ueber eine seltene makroskopische Form von Lungenkrebs. (Abdruck aus d. Centralblatt für Allg. Path. und pathol. Anatomie XV B. 1904. Jena).

Id. — Eclampsia gravidica e insufficienza paratiroidea. (Dall'Archivio di Biol. norm. e patol. Anno LIX, fasc. V). Firenze, 1905. 8°.

Id. — Sulla degenerazione cistica del polmone. (Dall'Arch. di Biol. norm. e patologica. Anno LIX, fasc. V). Firenze, 1905. 8°.

Id. Della vaccinazione antitubercolare nei bovini. — Ricerche sperimentali sui bacilli della tubercolosi umana, bovina e aviaria. Milano, ecc. 1905. 8°.

Id. — Il nucleinato di sodio A nella pratica batteriologica. (Dall'Archivio di Biologia norm. e patol. Anno LIX, fasc. V). Firenze, 1905. 8°.

Pflüger E. — Professor O. Minkowski's Abwehr gegen meine ihn treffende Kritik. (Physiolog. Laboratorium in Bonn). S. l. et a. 8°.

Id. — Das Fett wird als Quelle des Zuckers sichergestellt und Magnus-Levy's mathematischer Beweis, dass das Eiweiss und nicht das Fett den diabetischen Zucker liefert, wirderlegt. (Physiol. Laboratorium in Bonn). Bonn, 1905. 8°.

Ribera Baylina J. — Patologia de las enfermedades epilépticas y mentales con un estudio del hombre en su modo de ser fisico-moral. Barcelona, 1905. 8°.

Roccati A. — Ricerche petrografiche sulle Valli del Gesso (Valli di S. Giacomo). (Accad. reale delle Scien. di Torino, anno 1904-05). Torino, 1905. 8°.

Id. — Sabbia manganesifera di Moncucco Torinese. Roma, 1905. 8°.

Russo A. e *Polara G.* — Sulla secrezione interna delle cellule peritoneali della gonade del Phyllophorus urna (Grube). Laboratorio di Zoologia della R. Univ. di Catania. (Dagli Atti dell'Accademia Gioenia di Scienze nat. in Catania. Serie 4ª, vol. XVIII). Catania, 1905. 4°.

Ruiz D. — Genealogia de los sémbolos (Principios de una Ciencia deductiva). T. I, II. Barcelona, 1905. 8°.

Sabatier G. et *Senderens J.-B.* — Nouvelles méthodes générales d'hydrogénation et de redoublement moléculaire basées sur l'emploi des métaux divisés. Paris, 1905. 8°.

Schimdt Ad. — Begründung der von Ad. Schmidt der Direcktoren — Versammlung zu Innsbruck unterbreiteten Vorschläge. Berlin, 1905. 4°.

Salmojraghi F. — Sulla continuità sotterranea del fiume Timavo. (Dagli Atti della Società ital. di sc. nat. Vol. XLIV). Milano, 1905. 8°.

Taramelli T. — Discorso detto al Rifugio che di lui porta il nome nel giorno dell'inaugurazione (9 agosto 1904). Rovereto, 1905. 8°.

Tonetti A. — Sulle elevate temperature osservate in Italia nel luglio 1905. Roma, 1905. 4°.

Toni G. B. de. — Sulla Griffithsia acuta Zanard. herb. (Dalla Nuova Notarisia, serie XVII). Padova, 1904. 8°.

V. C.

PERSONALE ACCADEMICO

Blaserna (Presidente). Dà annuncio della morte del Socio nazionale sen. prof. *G. Scarabelli Gommi Flamini* e dei Soci stranieri *F. von Richthofen* e *T. R. Thalèn*. . . . Pag. 464
Borzì. Commemorazione del Socio nazionale *Federico Delpino* . . . . . » »
Blaserna (Presidente). Commemorazione del Socio straniero *T. R. Thalèn*. . . . . » 478

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Cerruti (Segretario). Presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle inviate dai Soci *Lorenzoni, Mattirolo, Taramelli, Pascal, Berthelot, Haeckel, Helmert, Lockyer, Noether, Pflueger*, dai professori *C. Guidi* e *F. Amodeo*, dalla Università di Chicago e dal prof. *U. Martelli* . . . . . » 480
Blaserna (Presidente). Fa omaggio di un opera del prof. *Duhem*, e comunica una lettera colla quale l'autore inviava in dono il suo lavoro . . . . . » »
Cannizzaro. Offre due nuovi volumi del trattato di Chimica minerale del prof. *Moissan* . » 481
Millosevich. Fa omaggio di un lavoro dell'ing. *Tonetti* e ne parla . . . . . » »

CORRISPONDENZA

Blaserna (Presidente). Presenta un piego, inviato dal sig. *Nicola Trojani*, perchè sia conservato negli Archivi dell'Accademia. . . . . » »
Cerruti (Segretario). Dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti . . . » »
Bullettino bibliografico . . . . . » »

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 5 novembre 1905.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Millosevich. Osservazioni astronomiche fatte a Tripoli d'Occidente nell'occasione dell'eclisse totale di sole del 30 agosto 1905 . . . . . Pag. 399
Maggi. Sull'interpretazione del nuovo teorema di Volterra sulla teoria dell'elasticità . . » 409
Balbiano. Azione della soluzione acquosa di acetato mercurico sui composti olefinici (*). » 411
Taramelli. In ricordo di Leopoldo Pilla (**) . . . . . » »
Nasini e *Levi.* Sulla radioattività della sorgente Anticoli-Fiuggi (**) . . . . . » »
Angeli e *Angelico.* Una nuova reazione della biossiammoniaca . . . . . » »
Almansi. Sul principio dei lavori virtuali in rapporto all'attrito (pres. dal Socio *Volterra*) (**) » 414
Minunni. Nuovo metodo generale di sintesi di derivati del pirazolo (pres. dal Socio *Paternò*) » »
Id. e *Ciusa.* Nuove ricerche sui derivati idrossilamminici dei chetoni del tipo R.CH:CH.CO.CH:CH.R (pres. *Id.*). . . . . » 420
Mameli. Posizione dei gruppi — NO_2 ed — NH_2 nei mononitro- ed aminoderivati dell'aldeide e dell'acido piperonilici (pres. *Id.*) . . . . . » 424
Levi e *Voghera.* Sopra la formazione elettrolitica degli iposolfiti (pres. dal Corrisp. *Nasini*) » 433
Van Rynberk. Ricerche sulla respirazione dei pesci (pres. dal Socio *Luciani*). . . . . » 443
Enriques. Della circolazione oscillante nella Phoronis psammophila (pres. dal Socio *Emery*) . . . . . » 451
Bongiovanni. I corpi del Negri e l'infezione rabida da virus fisso a lento decorso (pres. dal Socio *Tizzoni*) . . . . . » 454
Pieri. L'infezione da Anchilostoma per la via cutanea (pres. dal Socio *Grassi*) (**) . . » 462
Peglion. La rogna o tubercolosi del Nerium oleander (pres. dal Corrisp. *Cuboni*). . » »

RELAZIONI DI COMMISSIONI

Blaserna (rel.) e *Volterra.* Relazione sulla Memoria del dott. *Tieri*, intitolata: « Azione delle onde elettriche sui cicli d'isteresi magnetica per torsione e per trazione » . . . . . » 463
Id. id. Relazione sulla Memoria del dott. *Gianfranceschi*, intitolata: « La velocità dei joni prodotti da una fiamma » . . . . . » »
Roiti (rel.) e *Blaserna.* Relazione sulla Memoria del dott. *Puccianti*, intitolata: « Esperienze sulla dispersione anomala dei vapori metallici nell'arco elettrico alternativo, che illustrano la questione degli spettri molteplici di un elemento » . . . . . » »

PERSONALE ACCADEMICO

Blaserna (Presidente). Comunica i ringraziamenti inviati all'Accademia per la loro recente elezione, dal Socio nazionale *Bassani*; dai Corrispondenti *Canavari, Levi Civita, Peano, Reina, Sella, Viola*; e dai Soci stranieri *Bertrand, Groth, Sherrington* . . . . . » 464

(*Segue in terza pagina*)

(*) Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle Memorie.
(**) Questa Nota verrà pubblicata nel prossimo fascicolo.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Pubblicazione bimensile. *Roma 19 novembre 1905.* **N. 10.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 19 *novembre* 1905.

Volume XIV.° — Fascicolo 10°

2° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1905

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei · qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. – *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. – *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. – *c*) Con un ringraziamento all'autore. – *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 19 *novembre* 1905.

F. D'Ovidio, Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Matematica. — *Sui gruppi continui di movimenti rigidi negli iperspazii.* Nota del Socio G. Ricci.

In una Nota pubblicata l'anno scorso negli Atti del R. Istituto Veneto ho esteso ad una varietà qualunque i concetti di *direzioni* e di *invarianti principali* già stabiliti per gli spazii a tre dimensioni. Importa ora di osservare ed è facile riconoscere che le espressioni $\gamma_{hi,kl}$ relative alla ennupla principale e legate fra loro dalle relazioni (7) della Nota citata, dànno il sistema completo degli invarianti algebrici comuni alla forma quadratica fondamentale ed a quella quadrilineare avente per coefficienti i simboli di Riemann e forniscono quindi tutto quanto è necessario per la espressione degli elementi e delle proprietà invariantive di 2° ordine dello spazio considerato.

Mentre ogni $\gamma_{hk,hk}$ rappresenta la curvatura della superficie geodetica, la cui giacitura è determinata in V_n dalle direzioni delle linee $[h]$ e $[k]$, più riposto appare il significato geometrico degli invarianti $\gamma_{hi,kj}$, che hanno almeno tre indici distinti. Senza occuparmi per ora di tale interpretazione geometrica, nel presente scritto mi propongo di estendere ad una V_n qualunque alcuni dei risultati fondamentali, a cui sono giunto per le V_3 nella mia Memoria: *Sui gruppi continui di movimenti* ecc., pubblicata nel t. XII della serie 3ª delle *Memorie della Società italiana delle Scienze.*

Le equazioni del problema dei gruppi di movimenti rigidi in una V_n qualunque acquistano, come vedremo, una notevole semplicità per quelle V_n, le quali ammettono una ennupla principale dotata della proprietà che per essa sono identicamente nulle tutte le $\gamma_{hi,kj}$, che hanno almeno tre indici distinti. Per queste varietà, che chiameremo *regolari*, gli invarianti differenziali di 2° ordine si riducono alle sole curvature $\gamma_{hk,hk}$. Avvertiamo che, come risulta dalla Nota più volte citata, sono varietà regolari le ipersuperficie e più in generale tutte le V_n, per le quali i simboli di Riemann possono mettersi sotto la forma di minori di 2° ordine di un determinante simmetrico di ordine n.

1. Siano

$$\varphi = \sum_1^n{}_r\, a_{rs}\, dx_r\, dx_s$$

la forma differenziale quadratica, che definisce la metrica di una V_n ed

$$X(f) = \sum_1^n \xi^{(r)} \frac{\partial f}{\partial x_r}$$

una trasformazione infinitesima corrispondente ad un movimento rigido nella varietà stessa. Le equazioni fondamentali di Killing, assunta come forma fondamentale φ, si scrivono colle notazioni del calcolo differenziale assoluto come segue:

$$(\alpha) \qquad \xi_{rs} + \xi_{sr} = 0\,.$$

Si assuma una ennupla fondamentale $[1], [2], \ldots, [n]$, le cui congruenze abbiano i sistemi coordinati covarianti $\lambda_{h/r}$, e si designino con γ_{ihk} i suoi coefficienti di rotazione, cioè si facciano le posizioni

$$(1) \qquad \lambda_{i/rs} = \sum_1^n{}_{hk}\, \gamma_{ihk}\, \lambda_{h/r}\, \lambda_{k/s}\,;$$

ponendo altresì le

$$(2) \qquad \xi_r = \sum_1^n{}_i\, \eta_i\, \lambda_{i/r}\,.$$

Se si derivano le

$$\eta_i = \sum_1^n \xi^{(r)}\, \lambda_{i/r}$$

equivalenti alle (2) e si tien conto delle (1) e delle (α) si riconosce facilmente che alle (α) stesse equivalgono le

$$(\alpha_1) \qquad \frac{\partial \eta_i}{\partial s_j} = \sum_1^n{}_l\, \gamma_i\, l_j\, \eta_l + \delta_{ij}\,,$$

nelle quali le δ_{ij} rappresentano delle indeterminate legate dalle relazioni

$$\delta_{ij} + \delta_{ji} = 0 .$$

Esse hanno nel caso generale il significato, che le rotazioni hanno nel caso di $n = 3$.

2. Dalle (α_1) si traggono per derivazione le

$$\frac{\partial}{\partial s_k}\frac{\partial \eta_i}{\partial s_h} - \frac{\partial}{\partial s_h}\frac{\partial \eta_i}{\partial s_k} = \sum_1^n{}_l\, \gamma_{il,hk}\, \eta_l$$
$$+ \sum_1^n{}_{gl} (\gamma_{ghk} - \gamma_{gkh})\, \gamma_{lig}\, \eta_l + \frac{\partial \delta_{ih}}{\partial s_k} - \frac{\partial \delta_{ik}}{\partial s_h}$$
$$+ \sum_1^n{}_g (\gamma_{ghk} - \gamma_{gkh})\, \gamma_{lig}\, \eta_l + \sum_1^n{}_g (\gamma_{igh}\, \delta_{gk} - \gamma_{igk}\, \delta_{gh});$$

le quali confrontate colle note formole di inversione della derivazione intrinseca dànno le

$$\frac{\partial \delta_{ih}}{\partial s_k} - \frac{\partial \delta_{ik}}{\partial s_h} = \sum_1^n{}_l\, \gamma_{li,hk}\, \eta_l + \sum{}_l (\gamma_{lkh} - \gamma_{lhk})\, \delta_{il} + \sum_1^n{}_l (\gamma_{lih}\, \delta_{lk} - \gamma_{lik}\, \delta_{lh});$$

o le equivalenti

$$(\beta) \qquad \frac{\partial \delta_{ih}}{\partial s_k} = \sum_1^n{}_l\, \gamma_{lk,hi}\, \eta_l + \sum_1^n{}_l (\gamma_{lik}\, \delta_{hl} - \gamma_{lhk}\, \delta_{il}) .$$

Se si fanno le posizioni

$$\gamma_{ij,hkl} = \frac{\partial \gamma_{ij,hk}}{\partial s_l} + \sum_1^n{}_g (\gamma_{gil}\, \gamma_{gj,hk} + \gamma_{gjl}\, \gamma_{ig,hk} + \gamma_{ghl}\, \gamma_{gij,gk} + \gamma_{gkl}\, \gamma_{ij,hg}),$$

valgono le

$$\gamma_{ij,hkl} = \sum_1^n{}_{rstuv}\, a_{rs,tuv}\, l_i^{(r)}\, l_j^{(s)}\, l_h^{(t)}\, l_k^{(u)}\, l_l^{(v)},$$

e perciò le relazioni identiche

$$a_{rs,tuv} + a_{rs,vtu} + a_{rs,uvt} = 0$$

riconosciute dal prof. Bianchi si possono anche scrivere sotto forma invariantiva come segue:

$$\gamma_{ij,hkl} + \gamma_{ij,lhk} + \gamma_{ij,klh} = 0 .$$

Se, tenendo conto di queste, si applica alle (β) il procedimento di derivazione ed eliminazione già applicato alle (α_1) si giunge in fine alle

$$(\gamma) \qquad \sum_1^n{}_l \{\gamma_{ij,hkl}\, \eta_l + \gamma_{lh,ji}\, \delta_{lk} - \gamma_{lk,ji}\, \delta_{lh} + \gamma_{lj,hk}\, \delta_{li} - \gamma_{li,hk}\, \delta_{lj}\} = 0 .$$

Le equazioni (α), (β) e (γ) costituiscono il sistema algebrico-differenziale simultaneo, cui debbono soddisfare le funzioni incognite del problema, cioè le traslazioni e le rotazioni.

3. Giova distinguere le equazioni (γ) in tre gruppi A, B, C secondo che degli indici i, j, h, k due, tre o tutti sono distinti; ed assumere come ennupla di riferimento una ennupla principale.

Se si indicano con $\varrho_1, \varrho_2, \ldots, \varrho_n$ gli invarianti principali di V_n, le equazioni del gruppo A opportunamente combinate fra di loro e quelle del gruppo B in modo analogo danno rispettivamente le

$$(A_0) \qquad \sum_1^n{}_l\, \eta_l \frac{\partial \varrho_i}{\partial s_l} = 0$$

$$(B_0) \qquad (\varrho_k - \varrho_h)\left(\sum_1^n{}_l\, \gamma_{hkl}\, \eta_l + \delta_{hk}\right) = 0\,.$$

Se si suppongono gli invarianti principali tutti fra loro distinti, le (B_0) dànno per le δ_{hk} le espressioni

$$(3) \qquad \delta_{hk} = \sum_1^n{}_l\, \gamma_{khl}\, \eta_l\,,$$

per le quali le (α), (β) e (γ) assumono rispettivamente la forma

$$(\alpha') \qquad \frac{\partial \eta_i}{\partial s_j} = \sum_1^n (\gamma_{ilj} - \gamma_{ijl})\, \eta_l$$

$$(\beta') \qquad \frac{\partial \delta_{ih}}{\partial s_k} = \sum_1^n{}_l \left\{\gamma_{lk,hi} + \sum_1^n{}_g (\gamma_{gik}\, \gamma_{ghl} - \gamma_{ghk}\, \gamma_{gil})\right\} \eta_l$$

$$(\gamma') \qquad \sum_1^n{}_l\, \eta_l \frac{\partial \gamma_{ij,hk}}{\partial s_l} = 0\,.$$

Se colle (β') si confrontano quelle, che si ottengono derivando le (3) ed eliminando le derivate delle η mediante le (α') si giunge alle

$$(a) \qquad \sum_1^n{}_l\, \eta_l \frac{\partial \gamma_{hik}}{\partial s_l} = 0\,.$$

Se si osserva che, quando le (a) sono identicamente soddisfatte, lo sono anche le (γ') si può dunque concludere che:

« Ogni V_n, i cui invarianti principali siano tutti distinti, ammette un gruppo transitivo di movimenti rigidi, se le rotazioni relative alla ennupla principale sono costanti e solamente in questo caso. Verificate queste condi-

zioni, la V_n ammette un gruppo ad n parametri, pei quali risultano arbitrarii i valori iniziali delle traslazioni.

« Assunta poi come ennupla di riferimento la ennupla principale di V_n mentre le traslazioni si determinano integrando il sistema (α'), le rotazioni si ottengono dalle (3) in funzione delle traslazioni ».

Dalle (α') si trae poi che:

« Se le congruenze principali sono normali, la componente della traslazione secondo una determinata direzione principale varia soltanto lungo questa ».

Infine dalle (A_0) segue che:

1°. « Se una V_n ammette un gruppo G di movimenti rigidi, gli invarianti principali di V_n sono invarianti rispetto al gruppo ».

2°. « Se il gruppo è transitivo, i detti invarianti principali sono costanti ».

4. Assunta come ennupla di riferimento una ennupla principale, le equazioni del gruppo C sono identicamente soddisfatte, se la varietà V_n è regolare ed in questo caso soltanto. Le equazioni dei gruppi A e B assumono allora rispettivamente le forme

$$(A_1) \qquad \sum_1^n {}_l\, \eta_l \frac{\partial \gamma_{ij,ij}}{\partial s_l} = 0$$

$$(B_1) \qquad (\gamma_{ij,ij} - \gamma_{ik,ik}) \left(\sum_1^n {}_l\, \gamma_{jkl}\, \eta_l + \delta_{jk} \right) = 0;$$

e sostituiscono complelamente il gruppo (γ).

Esse sono identicamente soddisfatte per le varietà a curvatura costante e soltanto per esse, e si ottiene così il ben noto teorema sul gruppo dei movimenti rigidi, che ad esse appartengono.

Le (A_1) ci dicono che:

« Se una varietà regolare V_n ammette un gruppo di movimenti rigidi G, gli invarianti differenziali di 2° ordine di V_n sono tutti invarianti rispetto a G ».

« Se il gruppo è transitivo, tali invarianti sono costanti ».

È facile caratterizzare geometricamente il caso in cui le (B_1) determinano le δ_{jk} in funzione delle η_l dando per esse le espressioni (3). In tal caso valgono ancora e si ottengono, come nel paragrafo precedente, le (α'), (β') ed (a), e valgono quindi anche per il caso, che ora consideriamo, le conclusioni che da esse abbiamo sopra ricavate.

Matematica. — *Sulle funzioni di due o più variabili complesse.* Nota del Corrispondente T. Levi-Civita.

Sia $w = u + iv$ (u e v reali) funzione di una variabile complessa $z = x + iy$.

Applicando alle relazioni di monogeneità

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial y} \quad , \quad \frac{\partial v}{\partial x} = -\frac{\partial u}{\partial y}$$

il teorema di esistenza (e usufruendo della solita rappresentazione piana dei valori reali di x, y), si è condotti al risultato ben noto:

Se, sopra un arco di curva Σ (analitico e regolare), si danno ad arbitrio due funzioni p, q (reali, analitiche e regolari), rimane univocamente determinata una funzione $w(z)$, che prende sopra Σ i valori $p + iq$, e si comporta regolarmente in un certo campo C del piano x, y, che comprende Σ nel suo interno.

Questo modo di caratterizzare una funzione $w(z)$, in base ai teoremi di esistenza di Cauchy, è suscettibile di facile estensione alle funzioni di due, e più generalmente di quante si vogliono, variabili complesse.

Limitiamoci intanto al caso di due variabili

$$z = x + iy \quad , \quad z' = x' + iy',$$

e ricorriamo, come d'abitudine, a linguaggio geometrico, considerando uno spazio S_4 rappresentativo dei valori delle quattro variabili reali x, y, x', y'.

Chiamiamo — come si sia condotti a tale definizione apparirà qui appresso — superficie caratteristica di S_4 ogni varietà a due dimensioni, che risulti dal porre fra z e z' un vincolo analitico (il che implica due relazioni reali fra le coordinate x, y, x', y'). Chiamiamo poi genericamente Σ_2 una varietà reale a due dimensioni.

Sussiste la proposizione seguente:

Se, sopra una Σ_2 non caratteristica di S_4 (analitica e regolare) si danno ad arbitrio due funzioni (reali, analitiche e regolari) p e q, rimane univocamente determinata una funzione $w(z, z')$, che prende in Σ_2 i valori $p + iq$ e si comporta regolarmente in un certo campo C di S_4 (a quattro dimensioni), che contiene la Σ_2.

Come corollario discende che una funzione $w(z, z')$, la quale si annulla sopra una Σ_2 *non caratteristica*, è identicamente $= 0$. Si noti che la restrizione *non caratteristica* è essenziale, come apparisce da ovvi casi particolari. Prendiamo per es. $w = z' \cdot P$, con P polinomio in z, z'. La funzione w

si annulla allora per $z' = 0$, cioè in tutto il piano caratteristico $x' = 0$, $y' = 0$, eppure non è identicamente nulla.

Per il caso di un numero qualunque di variabili veggasi il n. 4.

1. *Dimostrazione del teorema di esistenza in un caso particolare.* — Le relazioni di monogeneità per una funzione

$$w(z, z') = u(x, y; x', y') + i\, v(x, y; x', y')$$

delle due variabili complesse $z = x + iy$, $z' = x' + iy'$ sono

$$(1) \qquad \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial y}, \frac{\partial v}{\partial x} = -\frac{\partial u}{\partial y}; \frac{\partial u}{\partial x'} = \frac{\partial v}{\partial y'}, \frac{\partial v}{\partial x'} = -\frac{\partial u}{\partial y'},$$

le quali ci presentano le quattro derivate di u, v rapporto ad x, x' espresse mediante le altre quattro, relative alla coppia y, y'.

È chiaro che, derivando successivamente le (1), si riesce ad esprimere una derivata d'ordine qualunque di u, v, in cui le x, x' appariscano una o più volte come variabili di derivazione, mediante una derivata dello stesso ordine, relativa alla sola coppia y, y'.

Ciò posto, applichiamo il solito procedimento di Cauchy, immaginando che, di due presunte funzioni (regolari) u, v soddisfacenti alle (1), sieno dati (ad arbitrio, tranne la condizione di regolarità) i valori $p(y, y')$, $q(y, y')$, presi per $x = x' = 0$. Per questi stessi valori rimangono senz'altro definite, a norma della osservazione fatta, anche tutte le derivate, e si possono per conseguenza costruire gli sviluppi formali di Taylor. Tutto si riduce a provarne la convergenza, il che è pure pressochè immediato.

Riferiamoci infatti ad un generico sistema di valori di regolarità per p e q, valori, che senza pregiudizio della generalità, potremo supporre essere $y = 0$, $y' = 0$. Potremo del pari assegnare due costanti positive M ed r, tali che

$$\omega = \frac{M}{1 - \dfrac{y + y'}{r}}$$

riesca maggiorante così di p, come di q.

Se si formano le equazioni

$$(2) \qquad \frac{\partial U}{\partial x} = \frac{\partial V}{\partial y}, \frac{\partial V}{\partial x} = \frac{\partial U}{\partial y}; \frac{\partial U}{\partial x'} = \frac{\partial V}{\partial y'}, \frac{\partial V}{\partial x'} = \frac{\partial U}{\partial y'}$$

e si immagina di fare il calcolo delle derivate successive di U e V, in base alle condizioni iniziali: $U = V = \omega$ per $x = x' = 0$, si vede subito che gli sviluppi formali di U, V riescono maggioranti di quelli costruiti per u e v.

Ora questi sviluppi di U, V convergono (per $|x|, |x'|, |y|, |y'| < r/4$), perchè le funzioni U, V, soddisfacenti al sistema ausiliario (2) e alle accen-

nate condizioni iniziali, sono entrambe eguali a

$$\frac{M}{1-\frac{x+x'+y+y'}{r}}.$$

Convergono dunque a fortiori gli sviluppi di u, v. c. d. d.

2. *Caso generale.* — Cerchiamo se e fino a qual punto si può estendere il teorema di esistenza al caso, in cui la varietà, sulla quale si suppongono dati i valori di u, v, sia una qualunque Σ_2, anzichè il piano $x = x' = 0$. Ricorreremo per ciò, come si fa costantemente in circostanze analoghe, al cambiamento di variabili.

Se

$$(3) \qquad \begin{cases} \varrho_1(x, y, x', y') = 0, \\ \varrho_2(x, y, x', y') = 0 \end{cases}$$

sono due equazioni definienti Σ_2, e ϱ_3, ϱ_4 due generiche funzioni di x, y, x', y', costituenti assieme a ϱ_1, ϱ_2 una quaterna indipendente, potremo pensare le u, v funzioni di x, y, x', y' pel tramite delle ϱ, e attribuire per conseguenza alle equazioni (1) la forma:

$$(1') \qquad \begin{cases} \sum_1^4{}_i \left\{ \frac{\partial u}{\partial \varrho_i}\frac{\partial \varrho_i}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial \varrho_i}\frac{\partial \varrho_i}{\partial y} \right\} = 0, \\ \sum_1^4{}_i \left\{ \frac{\partial u}{\partial \varrho_i}\frac{\partial \varrho_i}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial \varrho_i}\frac{\partial \varrho_i}{\partial x} \right\} = 0, \\ \sum_1^4{}_i \left\{ \frac{\partial u}{\partial \varrho_i}\frac{\partial \varrho_i}{\partial x'} - \frac{\partial v}{\partial \varrho_i}\frac{\partial \varrho_i}{\partial y'} \right\} = 0, \\ \sum_1^4{}_i \left\{ \frac{\partial u}{\partial \varrho_i}\frac{\partial \varrho_i}{\partial y'} + \frac{\partial v}{\partial \varrho_i}\frac{\partial \varrho_i}{\partial x'} \right\} = 0, \end{cases}$$

Condizione necessaria e sufficiente affinchè queste quattro equazioni si possano risolvere rispetto alle quattro derivate

$$\frac{\partial u}{\partial \varrho_1}, \frac{\partial v}{\partial \varrho_1}, \frac{\partial u}{\partial \varrho_2}, \frac{\partial v}{\partial \varrho_2}$$

è che il determinante dei loro coefficienti, cioè il determinante

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial \varrho_1}{\partial x} & -\frac{\partial \varrho_1}{\partial y} & \frac{\partial \varrho_2}{\partial x} & -\frac{\partial \varrho_2}{\partial y} \\ \frac{\partial \varrho_1}{\partial y} & \frac{\partial \varrho_1}{\partial x} & \frac{\partial \varrho_2}{\partial y} & \frac{\partial \varrho_2}{\partial x} \\ \frac{\partial \varrho_1}{\partial x'} & -\frac{\partial \varrho_1}{\partial y'} & \frac{\partial \varrho_2}{\partial x'} & -\frac{\partial \varrho_2}{\partial y'} \\ \frac{\partial \varrho_1}{\partial y'} & \frac{\partial \varrho_1}{\partial x'} & \frac{\partial \varrho_2}{\partial y'} & \frac{\partial \varrho_2}{\partial x'} \end{vmatrix}$$

sia diverso da zero.

Supponiamo questa condizione soddisfatta nell'intorno di un punto generico di Σ_2.

Il sistema (1') si può allora presentare sotto l'aspetto

$$(1'') \qquad \frac{\partial u}{\partial \varrho_1} = H_1 \,, \quad \frac{\partial v}{\partial \varrho_1} = K_1 \,, \quad \frac{\partial u}{\partial \varrho_2} = H_2 \,, \quad \frac{\partial v}{\partial \varrho_2} = K_2 \,,$$

dove H_1, K_1, H_2, K_2 sono funzioni lineari ed omogenee delle quattro derivate di u, v rapporto a ϱ_3, ϱ_4, i coefficienti dipendendo (in modo analitico e regolare) dalle ϱ (in generale da tutte quattro).

Sarebbe assai facile, modificando opportunamente la dimostrazione del n. 1, riconoscere per via diretta l'univoca esistenza di integrali delle (1''), riducentisi sopra Σ_2 a due assegnate funzioni regolari p, q (delle variabili ϱ_3, ϱ_4). Ma è anche più comodo riportarsi senz'altro ai risultati generali del sig. Riquier, che stabiliscono il teorema di esistenza per qualsiasi sistema ortonomo passivo: il sistema (1'') vi rientra infatti come caso particolarissimo [1].

Una funzione $w(z, z')$ rimane pertanto univocamente determinata dai valori $p + iq$, presi sopra una qualunque superficie Σ_2, per cui *non* sia $D = 0$.

3. *Superficie caratteristiche.* — Chiameremo, come è naturale, *caratteristiche* quelle eccezionali varietà (reali) a due dimensioni, per le quali il determinante D si annulla.

Cerchiamo di interpretare questa condizione differenziale.

Giova all'uopo renderla più semplice, immaginando di sostituire alle equazioni (3), da cui si prende le mosse per formare D, due equazioni equivalenti in forma risoluta. Senza ledere la generalità è lecito assumerle sotto la forma

$$(4) \qquad \begin{cases} x' - \varphi(x, y) = 0 \,, \\ y' - \psi(x, y) = 0 \,. \end{cases}$$

Infatti, le (3) sono certo atte a definire due delle quattro variabili x, y, x', y' in funzione delle altre due.

[1] Veggasi Riquier, *Sur une question fondamentale de calcul intégral*, Acta Mathematica, t. 23, 1900.

Nel nostro caso basta per es. attribuire alle funzioni e alle variabili le quote seguenti:

	u	v	ϱ_1	ϱ_2	ϱ_3	ϱ_4
Prima quota	0	0	0	0	0	0
Seconda quota	0	0	1	1	0	0

Se la coppia definita non è (x', y'), sarà

$$(x, y);$$

ovvero

$$(x, x') \quad , \quad (y, y') \quad , \quad (x, y') \quad , \quad (y, x').$$

Il primo caso si riconduce subito alla forma (4) scambiando fra loro le due variabili z, z'.

Degli altri quattro basta considerare il primo, poichè i successivi si riducono ad esso immaginando di cambiarvi ordinatamente z, z' in: iz, iz'; z, iz'; iz, z'. In questo caso, esclusa che sia la risolubilità tanto rispetto ad x', y', quanto rispetto ad x, y, le equazioni definienti x, x' non possono essere se non del tipo

$$(5) \qquad \begin{cases} x - Y = 0, \\ x' - Y' = 0, \end{cases}$$

con Y funzione della sola y, Y′ funzione della sola y'. Ma allora, posto

$$\varrho_1 = x - Y \quad , \quad \varrho_2 = x' - Y',$$

risulta

$$D = \left[1 + \left(\frac{dY}{dy}\right)^2\right]\left[1 + \left(\frac{dY'}{dy'}\right)^2\right],$$

quantità essenzialmente positiva.

Nessuna superficie (5) può dunque essere caratteristica, ed è perciò giustificato di attenersi esclusivamente alla (4).

Prendendo poi

$$\varrho_1 = x' - \varphi(x, y),$$
$$\varrho_2 = y' - \psi(x, y),$$

si ha

$$D = \begin{vmatrix} -\frac{\partial\varphi}{\partial x} & \frac{\partial\varphi}{\partial y} & -\frac{\partial\psi}{\partial x} & \frac{\partial\psi}{\partial y} \\ -\frac{\partial\varphi}{\partial y} & -\frac{\partial\varphi}{\partial x} & -\frac{\partial\psi}{\partial y} & -\frac{\partial\psi}{\partial x} \\ 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \end{vmatrix}.$$

Aggiungendo alla prima colonna la quarta, e alla seconda la terza cambiata di segno, il determinante D si riduce al prodotto dell'unità per

$$\begin{vmatrix} -\frac{\partial\varphi}{\partial x} + \frac{\partial\psi}{\partial y} & \frac{\partial\varphi}{\partial y} + \frac{\partial\psi}{\partial x} \\ -\frac{\partial\varphi}{\partial y} - \frac{\partial\psi}{\partial x} & -\frac{\partial\varphi}{\partial x} + \frac{\partial\psi}{\partial y} \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial x} - \frac{\partial\psi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial x} + \frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2$$

e può quindi annullarsi (nel campo reale) allora e solo allora che si abbia ad un tempo

$$\frac{\partial\varphi}{\partial x}=\frac{\partial\psi}{\partial y}\ ,\quad \frac{\partial\psi}{\partial x}=-\frac{\partial\varphi}{\partial y}\,.$$

Queste equazioni esprimono che $\varphi+i\psi$ è funzione della variabile complessa z. Designandola con $f(z)$, le (4) si possono compendiare in

$$z'=f(z)\,,$$

che porge così, risguardandovi f come arbitraria e z scambiabile con z' (ciò, che del resto dà in più solo i piani $z=$ cost.) la rappresentazione in termini finiti delle superficie caratteristiche.

È facile precisare il comportamento di una superficie caratteristica di fronte alle condizioni di esistenza di una $w(z\,,z')$.

Anzitutto, immaginando preventivamente effettuato un cambiamento delle due variabili (complesse) indipendenti $z\,,z'$ (in $z\,,z'-f(z)$), è sempre lecito supporre che la caratteristica in questione sia il piano $z'=0$. I valori

$$w(z\,,0)=p+iq\,,$$

che vi prende una generica funzione $w(z\,,z')$, non sono arbitrarî (come — a prescindere dalle condizioni di analiticità e regolarità — accade per le altre superficie), ma vincolati dalla condizione che $p+iq$ risulti una funzione Z della variabile complessa z.

Soddisfatta questa condizione, esistono infinite funzioni w, che si riducono a Z per $z'=0$. È ciò che apparisce dalla formula

$$w=\mathrm{Z}+z'\cdot w_1\,,$$

dove si può intendere per w_1 una funzione arbitraria delle due variabili $z\,,z'$ (regolare nel campo che si considera).

La univoca determinazione di w è così ricondotta a quella di w_1, ecc.

4. *Funzioni di n variabili.* — Per una funzione $w=u+iv$ delle n variabili complesse

$$z_1=x_1+iy_1\ ,\ z_2=x_2+iy_2\ ,\dots,\ z_n=x_n+iy_n\,,$$

si hanno le $2n$ relazioni di monogeneità

$$\frac{\partial u}{\partial x_\nu}=\frac{\partial v}{\partial y_\nu}\ ,\quad \frac{\partial v}{\partial x_\nu}=-\frac{\partial u}{\partial y_\nu}\qquad (\nu=1\,,2\,,\dots,n)\,,$$

ed è subito visto (procedendo come a n. 2) che si possono dare ad arbitrio valori (regolari) $p\,,q$ di $u\,,v$ sopra una varietà analitica ad n dimensioni Σ_n (dello spazio reale a $2n$ dimensioni $x_1\,,y_1\,,x_2\,,y_2\,,\dots,x_n\,,y_n$), purchè soltanto, nei punti di essa Σ_n, non sia nullo un certo determinante D_n d'ordine $2n$: la w rimane con ciò univocamente determinata.

Se si suppone che le equazioni di Σ_n sieno

$$(6) \qquad \begin{cases} \varrho_1(x_1, y_1, \dots, y_n) = 0, \\ \varrho_2(x_1, y_1, \dots, y_n) = 0, \\ \dots\dots\dots \\ \varrho_n(x_1, y_1, \dots, y_n) = 0, \end{cases}$$

il determinante D_n ha per elementi

$$\begin{aligned} a_{2h-1,2k-1} &= \quad a_{2h,2k} = \frac{\partial \varrho_h}{\partial x_k}, \\ a_{2h,2k-1} &= -a_{2h-1,2k} = \frac{\partial \varrho_h}{\partial y_k} \end{aligned} \qquad (h, k = 1, 2 \dots, n).$$

Le relazioni $a_{2h-1,2k-1} = a_{2h,2k}$, $a_{2h,2k-1} = -a_{2h-1,2k}$ mostrano che si tratta di *un determinante di Voigt*, il quale si presenta sempre come somma di due quadrati.

L'equazione

$$D_n = 0$$

si scinde dunque (circostanza già direttamente constatata per $n = 2$) in due distinte equazioni

$$(7) \qquad A_n = 0, \quad A'_n = 0,$$

A_n e A'_n essendo polinomi omogenei di grado n nelle derivate delle ϱ [1].

Nel caso di $n = 2$, le condizioni differenziali (7) equivalgono, come si è visto, all'esistenza di un legame analitico fra z e z'.

In generale l'integrazione delle (7) non sembra agevole; almeno non dà luogo ad una interpretazione così semplice e comoda come per $n = 2$.

Si può convincersene prendendo qualche esempio particolare, relativo al caso di tre variabili.

5. *Osservazione.* — Nella teoria delle funzioni di una variabile complessa le questioni di esistenza si possono porre sotto due diversi punti di vista; quello di Cauchy e quello pur classico di Riemann-Dirichlet, secondo cui, fissato a priori un campo C, si tratta di individuare una $w(z)$, *regolare* entro C, mediante condizioni relative al contorno γ di C.

Se si cerca di estendere il punto di vista di Riemann-Dirichlet alle funzioni di più variabili — diciamo di due per fissare le idee — si è condotti all'enunciato seguente:

[1] Le espressioni esplicite di A_n, A'_n in termini degli elementi di D_n sono state assegnate dal Drude (*Ein Satz aus der Determinantentheorie*, Göttinger Nachrichten, 1887).

Dato un campo C di S_4, riconoscere se e quali dati, relativi al contorno (a tre dimensioni) γ, o a porzioni di questo contorno, sono atti a definire una e una sola funzione $w(z, z')$, *regolare* entro C.

Rispetto a questi dati di contorno va notato che non può soccorrere l'analogia con quanto accade per le funzioni di una sola variabile.

Sarebbe infatti esuberante il supporre assegnata la parte reale u (o la immaginaria v) in tutti i punti di γ, poichè non esisterebbe in generale alcuna corrispondente w [1]; sarebbe ancora esuberante (l'ho verificato su casi particolari) il darsi u in tutti i punti di una superficie chiusa situata in γ. Sarebbe invece troppo poco il darsi u solo sopra una linea, perchè rimane allora molta indeterminazione.

Si intravede di qua la difficoltà della questione, e si resta anzi dubbiosi se sia ragionevole il porla.

Nulla infatti assicura che debba necessariamente esistere, per un assegnato campo C, una qualche porzione di contorno *indipendente da w*, capace di essere luogo di convenienti condizioni determinative.

Geodesia. — *Rilievo planimetrico ed altimetrico di Villa Adriana eseguito dagli allievi della Scuola d'Applicazione per gl' Ingegneri in Roma.* Nota del Corrispondente Vincenzo Reina e di Ubaldo Barbieri.

Questo lavoro sarà pubblicato nelle *Notizie degli Scavi.*

Biografia. — *In ricordo di Leopoldo Pilla.* Nota del Socio T. Taramelli.

Il giorno 20 dello scorso ottobre la cittadinanza di Venafro celebrava il centenario di Leopoldo Pilla, insigne geologo e patriotta esemplare, ucciso da una scheggia di mitraglia presso al ponte sull'Osone, a Curtatone, alla testa del battaglione dei volontari toscani. Non dubito, egregi colleghi, di interpretare il pensiero di voi tutti col proporre che l'Accademia dei Lincei, della quale la ricostituzione fu non trascurabile conseguenza della conquistata unità nazionale, rilevi con plauso le onoranze, rese dalla città natale allo scienziato glorioso, che ancor giovane coronava col sacrificio della vita l'opera resa all'Italia con un'attività scientifica meravigliosa, attestata da numerosi e pregievoli scritti, tra i quali un trattato di geologia in due grossi volumi, finito di pubblicare dopo la di lui morte. Importantissime e geniali le osservazioni

[1] Cfr. Poincaré, *Sur les fonctions de deux variables*, Acta Mathematica, t. 2, 1883.

e considerazioni del Pilla circa le fiamme nelle eruzioni del Vesuvio; sul modo di raffreddarsi delle lave; sui rapporti dei fenomeni endogeni tra di loro e colle meteore; circa l'influenza della natura e della struttura del suolo sulla gravità dei danni arrecati dai terremoti; numerose le indicazioni originali sui terreni di molte regioni italiane, da lui visitate, in un tempo in cui il viaggiare era incomparabilmente meno agevole di quanto ora lo sia; felicissima la unificazione, da lui proposta, di taluni terreni tra il mesozoico ed il cenozoico sotto il nome di *terreno etrurio*, se si pone mente alle condizioni genetiche ed ai caratteri paleontologici che ne conseguono; chiara e sicura la visione dei rapporti tra i fenomeni eruttivi e le formazioni metallifere, tuttochè ancora mancante di quegli argomenti, che arrecò in seguito lo studio microscopico delle rocce. Non è a dubitarsi che se il Pilla fosse campato qualche anno ancora, non avrebbe negato la sua fede e l'entusiasmo alla teorica glaciale, che a quel tempo si presentava ancora involuta per inesatto apprezzamento dei fenomeni allora ancora poco noti della dinamica glaciale nelle Alpi e nelle regioni polari. L'opera dell'insegnante non era meno coscienziosa, se può giudicarsi dalla memoria che serbarono di lui i pochi allievi che poterono occuparsi di geologia, almeno per alcun tempo, tra i quali è a ricordarsi il generale De Vecchi, che compì buoni studî nella Sardegna e nella Toscana. Il Pilla fu altresì assiduo ed operoso nei memorabili congressi degli scienziati italiani, nei quali si compieva quella unione delle menti, a cui era fatale che seguisse l'unione politica; però, con quell'inevitabile olocausto di sangue, senza del quale, pur troppo, è ben difficile che un popolo od una parte di popolo riacquisti l'indipendenza nazionale.

Del Pilla fu grande estimatore, lo Stoppani, che ai suoi allievi lo additava come esempio di acuta osservazione e di prudente ardimento nelle induzioni; più ancora di vivissimo amore alla scienza, quale traspira ad ogni pagina degli scritti di quel fervente spirito meridionale. L'abate Stoppani, che aveva raccolto e curato i feriti sulle barricate di Milano e sui campi di Goito, ammirava altresì nel Pilla lo scenziato credente; poichè il caduto di Curtatone, quale si rivela in alcuni periodi del suo trattato e più ancora nella sua autobiografia, tuttora inedita, era tra i « *tementi dell'ira ventura* » timorosissimo, così da sorvegliarsi con quotidiano esame e da credersi sempre inferiore a quel grado di perfezione morale, al quale aspirava. Quando cade, ferito a morte, esclama « che gli doleva morire non avendo fatto ancora abbastanza per l'Italia! » Io penso che erano appunto cotali incontentabilità morali e siffatte coscienze timorose di non avere mai abbastanza soddisfatto ai propri doveri, che condensavano tutta l'energia necessaria per quella impresa così complessa, così ardua, così sproporzionata ai mezzi, quale fu la conquista della nazionale unità. Per quegli uomini la vita era un olocausto, la scienza un inno, la patria l'ideale supremo, che compendiava ogni altra aspirazione terrena, accordandosi colla speranza nella vita oltretomba. Il Pilla fu pure com-

mentatore di Dante; e se si tolgono alcuni periodi, nei quali la fretta dello scrivere fu a scapito della proprietà della forma, si può affermare che il suo stile, in particolare quando egli tratta argomenti importanti e descrive cose e fenomeni da lui veduti e studiati, è di una perspicuità mirabile e perfettamente preciso. Epperò io ritengo collo Stoppani essere del tutto conveniente che i giovani studiosi non dimentichino quegli scritti del Pilla e che vi attingano quello stesso spirito di naturalista, che olezza dalle pagine dello Spallanzani; profumo tutto italiano, che pur deve associarsi coi migliori risultati, a cui possono condurre gli svariati e perfezionati mezzi attuali di ricerca. Poichè non trovansi molto numerosi, se non erro, i giovani naturalisti, che scrivino le loro memorie con garbo; così da mostrare di non avere del tutto dimenticato gli studi letterari, per quanto affrettati e male ajutati, il più delle volte.

Del Pilla, come è naturale, si parlò sottovoce in Toscana per un decennio; tuttavia non mancarono biografi sinceri, appena dopo la sua morte ed in occasione delle recenti onoranze, in Venafro. Il collega senatore Capellini scrisse di lui nobili parole e in più circostanze, affermando che non abbastanza riconosciuti fossero i meriti del compianto e riportando altresì una lettera, che il Pilla inviava al Coquand, sul punto di partire pel campo, e che il geologo francese pubblicava nel discorso in lode di lui alla Società geologica di Francia. Nello scorso settembre, nella riunione della Società geologica in Tolmezzo, il prof. Canavari Mario, il quale molto onorevolmente tiene la cattedra di geologia nell'Ateneo Pisano, ricordava il suo predecessore con un forte discorso, che sarà pubblicato a giorni. Io da qualche tempo, meglio che posso, mi occupo degli scritti del Pilla, coll'intendimento di trarne un sunto da confrontarsi colle attuali conoscenze sulla geologia italiana. Pieno di ammirazione per la nobile e geniale personalità, che ho voluto ricordarvi, manifesto vivo desiderio che siano pubblicate la autobiografia inedita e la corrispondenza scientifica dell'insigne geologo, martire glorioso dell'indipendenza nazionale.

Matematica. — *Le varietà rappresentate per mezzo di una matrice generica di forme e le varietà generate da sistemi lineari proiettivi di forme.* Nota di Giovanni Z. Giambelli, presentata dal Socio C. Segre.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Gli idrati del solfato di berillio.* Nota di Mario Levi-Malvano, presentata dal Socio E. Paternò.

C. L. Parsons trattando dell'equilibrio nel sistema BeO-SO^3-H^2O (1), fa la storia del solfato di berillio, dalla quale apparisce che tutti i chimici che lavorarono con cotesto sale ebbero tra mano il tetraidrato, che si prepara, secondo Berzelius, trattando il carbonato con acido solforico; aggiungendo alla soluzione ottenuta alcool forte il sale si separa in una massa che ha l'aspetto del miele. Questa sciolta in acqua, dà luogo per evaporazione a grandi ottaedri, i quali, secondo Debray (2), scaldati, fondono nella loro acqua di cristallizzazione, e, secondo Atterberg (3), a 100° perdono due molecole d'acqua, a 150° la terza, la quarta a temperatura più alta. Klatzo (4) dice che ottenne da soluzioni fortemente acide prismi monoclini, cui attribuisce la formola $BeSO^4 . H^2O + 6 H^2O$, perchè perdono sei equivalenti d'acqua a 150° e l'ultimo a temperatura più alta. Ma Marignac (5) dopo aver notato i gravi errori contenuti in altre parti del lavoro di Klatzo, dice che ha ottenuto una volta sola, concentrando nel vuoto una soluzione soprasatura di solfato di berillio e di solfato di sodio, il sale già segnalato da Klatzo a sei equivalenti d'acqua: erano cristalli prismatici molto efflorescenti che appena usciti dalle acque madri perdevano il loro splendore, sicchè l'autore non potè determinarne la forma. C. L. Parsons ripetendo le esperienze di Klatzo non potè ottenere che il tetraidrato. Le presenti ricerche sulle condizioni di stabilità degli idrati del solfato di berillio comprendono la seguente serie:

$$\begin{array}{ll} BeSO^4 . 6 H^2O & BeSO^4 . H^2O \\ BeSO^4 . 4 H^2O & BeSO^4 \\ BeSO^4 . 2 H^2O & \end{array}$$

$$BeSO^4 . 6 H^2O$$

Un campione di solfato di berillio, proveniente dalla Casa De-Haen, esente di alluminio e ferro, era costituito da esaidrato in grandi cristalli, non perfettamente trasparenti, di abito ottaedrico, stabili all'aria

	Trovato		Calcolato
BeO	11.72	11.76	11.78
SO^3	37.57	37.51	37.54
H^2O	50.59	50.61	50.68

(1) Zeitschr. An. Ch., 42, pag. 250.
(2) Ann. Chim. Phys (3), 44, pag. 5.
(3) Bull. Soc. Chim. (2), 19, pag. 497 e (2), 21, pag. 157.
(4) Jahresber. d. Ch. f. 1868, pag. 204.
(5) Ann. Chim. Phys. (4), 30, pag. 45.

L'ossido di berillio fu dosato versando nella soluzione acquosa portata all'ebollizione alcune goccie di solfuro d'ammonio; l'ossido calcinato proveniente dall'analisi del tetraidrato è bianchissimo, quello fornito dall'esaidrato è nettamente azzurro. Dopo l'ossido di berillio si dosava l'acido solforico. L'acqua si determina comodamente col metodo di Debray, sciogliendo ed evaporando il sale in presenza di un dato peso di calce proveniente dalla calcinazione di carbonato e portando il tutto al bianco.

La preparazione dell'esaidrato riuscì solo dopo molti tentativi infruttuosi. Da una soluzione di tetraidrato per quanto concentrata e per quanto evaporata alle temperature più diverse, a bagno-maria a temperatura ordinaria, nel vuoto in essiccatore su acido solforico, in cantina o in ghiacciaia, non cristallizza mai spontaneamente. Tanto l'esaidrato quanto il tetraidrato sono insolubili in alcool: una soluzione satura di tetraidrato, congelata in miscuglio di ghiaccio e sale, coperta d'una certa quantità d'alcool assoluto e scaldata per fondere il ghiaccio, fornisce un precipitato abbondante di tetraidrato puro, finamente cristallino. L'aggiunta di più o meno grande quantità di acido solforico alle soluzioni di tetraidrato non esercita influenza favorevole alla produzione dell'esaidrato. Questo non si può ottenere neanche seminandone dei cristalli nelle soluzioni di tetraidrato, perchè si depongono i cristalli di tetraidrato a formare un miscuglio coi cristalli di esaidrato che esistono in fondo al vaso. Così avendo introdotto in una soluzione di tetraidrato una certa quantità di esaidrato, il deposito cristallino conteneva il 13,6 % di ossido di berillio. Il tetraidrato polverizzato finissimo e inumidito appena, innestato con esaidrato pure in polvere fina e conservato a temperature basse, anche a 0°, agitandolo frequentemente, non indurisce per niente, nè il termometro immerso mostra alcun aumento di temperatura che sia sintomo di idratazione. L'esaidrato si ottiene spontaneamente solo da soluzioni fortemente soprasature, sciroppose e gialliccie, preparate sciogliendo carbonato o idrossido di berillio in eccesso di acido solforico pochissimo diluito; quando si riesce a conservare queste soluzioni fino a temperatura ordinaria e si solidifichino rapidamente scuotendole, se ne ha dell'esaidrato puro.

Di un simile comportamento si hanno alcuni esempi notevoli nella letteratura. Il solfato di sodio studiato da H. Loewel, ha due idrati, il sale di Glauber con dieci molecole d'acqua e un eptaidrato il quale si depone in grandi cristalli trasparenti dalle soluzioni soprasature di decaidrato conservate a temperatura bassa.

Nella serie degli idrati del solfato di torio studiata dal Roozeboom [1], s'incontra una enneaidrato e un octoidrato; da soluzioni soprasature si ottiene ora l'uno ora l'altro; il fatto appariva così strano al Nillson che per

[1] Zeitschr. phys. Ch. 5, pag. 198.

primo li aveva preparati che egli lo attribuiva alla diversa origine del solfato di torio che gli aveva servito per preparare le soluzioni. La cosa invece si spiega facilmente coll'andamento parallelo delle curve di solubilità dei due idrati, che non giungono a tagliarsi tanto pel solfato di torio quanto per quello di sodio.

L'eptaidrato del solfato di cadmio e l'idrato $Cd\,SO^4 + {}^8/_3\,H^2O$ offrono curve di solubilità che senza avere andamento parallelo non giungono però a tagliarsi, e l'eptaidrato che è il meno solubile fu ottenuto da Mylius e Funk (1) congelando soluzioni soprasature.

Raccolgo qui questi tre esempi, che sono i più notevoli fra gli idrati a curve di solubilità senza punto di transizione, perchè insieme col solfato di berillio rappresentano una eccezione rimarchevole al comportamento normale degli idrati dei sali. Infatti, in regola generale ogni idrato di un dato sale è stabile in un dato intervallo di temperatura, al di là dei cui limiti diventa labile in confronto con un idrato di costituzione diversa. Pei quattro suddescritti solfati invece abbiamo che nello stesso intervallo di temperatura possono precipitare o l'uno o l'altro di due diversi idrati. In questo caso, quindi, per determinare la precipitazione dell'uno o dell'altro dei due idrati stabili nello stesso intervallo di temperatura, la temperatura non è più la condizione necessaria e sufficiente, ma occorre una seconda condizione. Questa seconda condizione è la soprasaturazione che provoca la cristallizzazione dell'idrato più solubile. Ne viene che la preparazione di soluzioni soprasature deve essere uno dei metodi di ricerca degli idrati.

L'esaidrato di solfato di berillio una volta preparato mostra una certa inerzia a trasformarsi in tetraidrato, e da soluzioni anche poco concentrate per evaporazione a temperature diverse se ne ottengono dei cristalli più o meno grandi. Così da una soluzione contenente 20 mol. d'acqua per una di solfato di berillio, ottenni varie volte tra i 50° e i 20° un precipitato cristallino di esaidrato; altre volte ottenni l'esaidrato in grandi cristallizzazioni per evaporazione di soluzioni anche più diluite. Anche da una soluzione scaldata a 90° e precipitata con alcool bollente ottenni dell'esaidrato. Il crioidrato della soluzione di esaidrato ottenuto verso i — 30° e ricoperto con alcool assoluto per conservare il sale mentre il ghiaccio fondeva, si mostrò costituito di cristallini fini di esaidrato, cosicchè pare debba escludersi nella serie degli idrati del solfato di berillio l'esistenza d'un idrato superiore a quello a sei molecole d'acqua.

Preparato in questi varî modi, l'esaidrato era uguale a quello avuto dalla ditta De-Haen: in cristalli di abito ottaedrico, assai irregolari, a faccie poco lucenti e non molto trasparenti, perfettamente stabili all'aria a temperatura ordinaria. Le soluzioni di esaidrato concentrate e fatte bollire per

(1) Ber. d. Deutsche Ch. G. 30, pag. 821, 1897.

un certo tempo, mostrano un leggiero intorbidamento dovuto alla formazione in seno al liquido di cristallini minutissimi aghiformi che si raccolgono in fondo al vaso, e che spariscono col raffreddamento della soluzione. D'altra parte l'esaidrato solido polverizzato e scaldato, fonde in un liquido torbido che tiene in sospensione un precipitato abbondante di cristallini fini. Per osservare il punto di fusione, un quindici grammi di esaidrato polverizzato finissimo erano scaldati in tubo da saggio entro bagno d'acqua con agitatore e termometro diviso in decimi di grado immersi nel sale. Il termometro subiva costantemente un arresto sui 78°.8 e seguitando a scaldare il liquido torbido e sciropposo diveniva limpido per soluzione del precipitato sospeso. Ma nel tubo da saggio lasciato raffreddare lentamente nel bagno d'acqua, oppure avvolto in ovatta e agitato continuamente, il termometro immerso non si arrestava più a 78°.8; il liquido rimaneva sciropposo e limpido sin presso i 67°, punto in cui si solidificava in una massa mentre il termometro risaliva sino ai 68°.4. Questo ritardo nella solidificazione non permette di osservare bene la trasformazione sotto il microscopio; in una goccia di liquido proveniente dalla fusione dell'esaidrato si vedono nuotare dei rari cristallini prismatici aghiformi, mentre il raffreddamento provoca la solidificazione subitanea in un conglomerato.

Non è possibile separare il prodotto della fusione dal liquido denso che lo tiene in sospensione e che non filtra alla pompa; ma a due o tre gradi sotto il punto di fusione, l'esaidrato si dissecca perdendo in poche ore quattro molecole d'acqua e fornendo così del biidrato stabile a quella temperatura.

La seguente serie di soluzioni stabili in equilibrio coll'esaidrato permette di descriverne la curva di solubilità.

31°	$BeSO^4 . 11.02\ H^2O$	11.18
31°	$BeSO^4 . 11.34\ H^2O$	
50°	$BeSO^4 . 9.73\ H^2O$	9.62
50°	$BeSO^4 . 9.52\ H^2O$	
72°.2 . . .	$BeSO^4 . 7.67\ H^2O$	7.79
72°.2 . . .	$BeSO^4 . 7.91\ H^2O$	
77°.4 . . .	$BeSO^4 . 7.05\ H^2O$	7.13
77°.4 . . .	$BeSO^4 . 7.22\ H^2O$	

Le determinazioni di solubilità eran fatte o in un comune termostato di Ostwald con apparecchio di rotazione per agitare il tubetto contenente la soluzione, o per le temperature più alte in un termostato più piccolo in cui il tubetto stava fermo e la soluzione era rimescolata da un agitatore di vetro messo in moto da un motorino elettrico. La temperatura era tenuta entro due decimi di grado da un termoregolatore a mercurio, la durata delle determinazioni variava da otto a dieci ore per le temperature più basse e

da tre a cinque per le più alte. Dopo di ciò la boccetta che per ogni determinazione conteneva sempre da dieci a venti grammi di sale, restava mezza ora in riposo perchè la soluzione divenisse limpida, poi la si aspirava filtrando traverso ovatta in un pesafiltro in cui s'era fatto il vuoto. Oltre i 70° la tensione di vapore della soluzione era così forte che, per evitare un rapido disseccamento, occorreva coprirla di un sottile strato d'olio di paraffina. Perchè la bocca del tubetto aspirante potesse traversare lo strato d'olio e giungere pulita nel seno della soluzione, la si proteggeva con un tubetto di caoutchouc fissato per l'altra estremità ad una bacchettina di vetro ricurva, che serviva per staccarlo quando il tubetto aspirante era disceso nel liquido. Pesata la soluzione, dosavo l'ossido di berillio. La curva di solubilità dell'esaidrato taglia quella del biidrato verso i 77°.4, che è quindi da considerarsi come il punto di trasformazione sotto la pressione ordinaria, nel quale possono stare in equilibrio i due idrati in presenza della soluzione. La determinazione dilatometrica di questo punto fu tentata un paio di volte, ma non riuscì, perchè quando il dilatometro verso 101° pieno di soluzione limpida proveniente dalla fusione completa dell'esaidrato si lasciava raffreddare lentamente, invece di riprodursi l'esaidrato si aveva una cristallizzazione di tetraidrato.

$Be\,SO^4 . 4\,H^2O$

Il tetraidrato, che cristallizza normalmente dalle soluzioni preparate con idrossido o carbonato di berillio e un leggero eccesso di acido solforico diluito, si presenta in grandi cristalli poco regolari di abito ottaedrico, e assai analoghi a quelli dell'esaidrato.

	Trovato		Calcolato
Be O	13.95	14.05	14.17
SO^3	54.27	54.19	54.20
H^2O	31.71	31.56	31.63

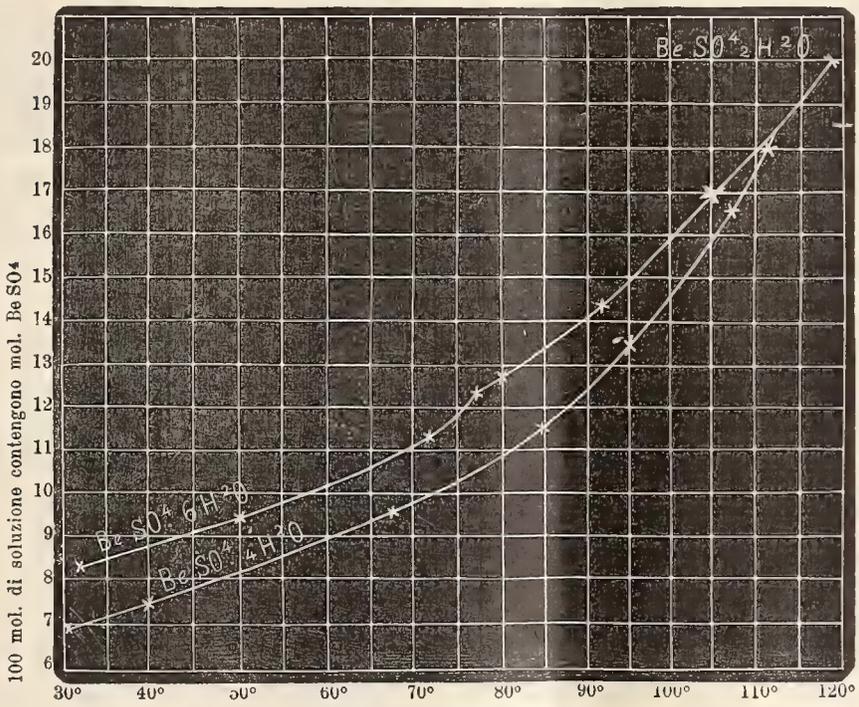
Le sue soluzioni precipitate con alcool o evaporate lentamente sotto i 100° forniscono costantemente del tetraidrato, ma sottoposte ad evaporazione in stufa ad acqua ed essiccate completamente a temperatura un po' superiore, lasciano un residuo di biidrato puro. Le soluzioni concentrate fatte bollire s'intorbidano e depongono un precipitato di cristallini aghiformi.

Il sale solido polverizzato e scaldato alla fiamma su lamina di platino, fonde parzialmente in una soluzione che tiene sospeso un precipitato molto abbondante. Scaldato poi in tubo da saggio, in cui è immerso un termometro il tutto a bagno di acido solforico, oltre i 110° soffre una fusione parziale; la polvere bianca non si muta in una vera massa sciropposa, ma apparisce appena come una pasta umida e subito rigonfia, il termometro non ha an-

cora raggiunto i 115° che la soluzione ha già bollito e la massa è di nuovo secca. Scaldando nelle stesse condizioni il sale polverizzato fino inumidito con poca acqua, si forma una soluzione che comincia a bollire appena sopra i 100°; ma il termometro immerso sale tosto sopra i 110°. Il tetraidrato si è sciolto completamente, ma il liquido è intorbidato da un precipitato fioccoso; continuando per due o tre minuti l'ebollizione, mentre il termometro si arresta palesemente sui 113°.6, si forma nel liquido un precipitato abbondante. In una goccia di liquido portata sotto il microscopio si osservano molti cristalli minutissimi assai regolari di abito prismatico; seguitando l'osservazione, per poco si vedono comparire nel campo del microscopio i grandi ottaedri acuminati caratteristici del tetraidrato, che si agglomerano rapidamente in una massa cristallina.

Verso i 113°.6 si ha dunque il limite superiore di esistenza del tetraidrato, il quale può esistere a temperature inferiori fin verso i — 21°, punto in cui la sua soluzione congela completamente in un crioidrato.

La sua curva di solubilità ha un andamento parallelo a quello della curva dell'esaidrato, come si deduce dalla seguente serie di soluzioni stabili in equilibrio col tetraidrato.



30°	Be SO^4 . 13.21 H^2O	13.33
30°	Be SO^4 . 13.45 H^2O	
40°	Be SO^4 . 12.47 H^2O	12.49
40°	Be SO^4 . 12.52 H^2O	
68°	Be SO^4 . 9.20 H^2O	9.42
68°	Be SO^4 . 9.83 H^2O	

85°	$BeSO^4 . 7.45 H^2O$	7.65
85°	$BeSO^4 . 7.85 H^2O$	
95°.4	$BeSO^4 . 6.21 H^2O$	6.44
95°.4	$BeSO^4 . 6.67 H^2O$	
107°.2	$BeSO^4 . 4.94 H^2O$	3.06
107°.2	$BeSO^4 . 5.18 H^2O$	
111°	$BeSO^4 . 4.32 H^2O$	4.55
111°	$BeSO^4 . 4.78 H^2O$	

La curva di solubilità del tetraidrato è nel diagramma inferiore a quella dell'esaidrato. Le soluzioni sature di quest'ultimo sono quindi soprasature rispetto a quelle del tetraidrato, perciò la cristallizzazione di quest'ultimo rappresenta il caso normale. D'altra parte s'è visto che l'esaidrato una volta formato si mantiene volentieri e cristallizza facilmente dalle sue soluzioni; perciò non si può dire che l'esaidrato sia propriamente labile in paragone del tetraidrato, e questo concorda bene col fatto che la differenza delle solubilità dei due sali non è grande e che i due hanno analoga forma cristallina.

$BeSO^4 . 2H^2O$

Il biidrato di solfato di berillio precipitato per concentrazione di una soluzione bollente di tetraidrato non si può filtrare dal liquido sciropposo che lo tiene sospeso. Il precipitato umido tolto dal filtro e asciugato rapidamente tra carta indurisce subito e lascia delle incrostazioni aderenti alla carta che hanno la composizione $BeSO^4 . 3.55 H^2O$. Si prepara invece dal tetraidrato per essiccazione in stufa a 100°, il biidrato pure stabile all'aria a temperatura ordinaria.

	Trovato		Calcolato
Be O	17.61	17.95	17.78
SO^3	56.92	56.46	56.69
H^2O	25.44	25.62	25.53

L'idratazione di questo sale non subisce nessun ritardo: polverizzato finissimo e inumidito con due molecole d'acqua, indurisce rapidamente cambiandosi in tetraidrato mentre il termometro immerso sale oltre i 113°. Perciò le determinazioni di solubilità furono eseguite fondendo dell'esaidrato e aggiungendovi un eccesso di biidrato.

80°	$BeSO^4 . 6.97 H^2O$	6.89
80°	$BeSO^4 . 6.82 H^2O$	
91°.4	$BeSO^4 . 5.72 H^2O$	5.97
91°.4	$BeSO^4 . 6.22 H^2O$	
105°	$BeSO^4 . 5.07 H^2O$	4.93
105°	$BeSO^4 . 4.79 H^2O$	
119°	$BeSO^4 . 4.05 H^2O$	3.91
119°	$BeSO^4 . 3.78 H^2O$	

La curva di solubilità del biidrato comincia a 77°.4 punto in cui sta in equilibrio coll'esaidrato in presenza di soluzione, passa per 111°.5, punto di trasformazione del tetraidrato e dovrebbe prolungarsi fin verso i 158°, temperatura alla quale fonde parzialmente per cambiarsi in monoidrato.

$Be\,SO^4 . H^2O$

La fusione del biidrato si può appena osservare, perchè il sale polverizzato fino quando il termometro immerso segna 158° si cambia in una massa pastosa che subito si dissecca; dopo il raffreddamento si trova nel tubo da saggio una massa durissima, prova dell'avvenuta fusione. Avendo provato a eseguire la fusione in tubo chiuso, tenendo il tubo immerso in acido solforico, in cui pescava un termometro, vidi avvenire bene la fusione verso i 145°, e il sale pestato finissimo raggrumarsi e fondere, poi verso i 150° bollire violentemente. Quest'abbassamento del punto di transizione da biidrato a monoidrato forma eccezione alla regola generale che vuole che l'aumento di pressione innalzi il punto di fusione dei liquidi e analogamente il punto di decomposizione dei cosiddetti sistemi condensati, idrati e sali doppî. Per la fusione l'esempio classico di eccezione è dato dal ghiaccio, pei sali doppî dall'acetato di rame e di calcio, per gli idrati non ne conosco finora nessun esempio. Il fenomeno è spiegato dalla nota equazione termodinamica

$$\frac{dT}{dp} = 10333 \frac{T(\sigma - \tau)}{4247}$$

in cui il segno di $\frac{dT}{dp}$ cambia con quelli di $\sigma - \tau$, cioè la temperatura di trasformazione aumenta quando σ volume del prodotto della trasformazione è più grande grande di τ, volume del corpo primitivo (1).

$Be\,SO^4$

C. L. Parsons cita l'opinione di Nilson e Petterson che a 250° si ottenga il sale anidro per disseccamento degli idrati, ma dice che invece, secondo lui, non esiste un limite definito tra il punto in cui tutta l'acqua se n'è andata e il punto in cui il sale comincia a decomporsi svolgendo anidride solforosa e ossigeno. Io ho disseccato completamente il sale a 218°-220°. Il peso del saggio adoperato era gr. 0,6352; dopo varie ore di stufa a quella

(1) Van t'Hoff, *Bildung und Spaltung von Doppelsalzen*, pag. 57.

temperatura mantenuta da termoregolatore a mercurio, le successive pesate mostrarono ancora durante altre tre ore le seguenti perdite in peso:

gr. 0,0096	gr. 0,0010
gr. 0,0042	gr. 0,0002
gr. 0,0026	gr. 0,0002
gr. 0,0008	

Dopo di che calcinai il residuo in crogiolo di platino al bianco e ottenni gr. 0,0911 di ossido di berillio, cioè il 23.91 % mentre il teorico sarebbe 23.88 %.

Questo lavoro fu cominciato per consiglio del dott. Arturo Rosenheim, cui devo molta riconoscenza per la cordiale ospitalità nel suo laboratorio della Chausséestr. a Berlino e per i buoni consigli.

Chimica. — *Reazioni per determinare la posizione dei gruppi* $-NO_2$ *e* $-NH_2$ *nei mononitro- ed aminoderivati dell'aldeide e dell'acido piperonilici* (1). Nota di Efisio Mameli, presentata dal Socio E. Paternò.

In questa seconda Nota, descriverò le reazioni cui ho già accennato nella Nota precedente (2), e che mi sono servite per stabilire la posizione dei nitro- ed amino-gruppi nei corrispondenti derivati del piperonal e dell'acido piperonilico.

Seguirò nella parte sperimentale l'ordine già indicato, dividendo le reazioni in tre serie, a seconda dei gruppi funzionali a cui esse si riferiscono.

a) Reazioni sul gruppo aldeidico o sul carbossilico:

1. Ossidazione del nitropiperonal.
2. Decomposizione col calore dell'acido nitropiperonilico.
3. Trasformazione del nitropiperonal in nitrometilenpirocatechina.

b) Reazione sul gruppo nitro:

4. Riduzione dell'acido nitropiperonilico e della nitrometilenpirocatechina.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Cagliari. Giugno 1905.

(2) V. questi Rendiconti pag. 424.

c) Reazione sul gruppo diossimetilenico:

5. Decomposizione, in tubi chiusi, dell'acido nitropiperonilico e della nitrometilenpirocatechina.

1. Ossidazione del nitropiperonal.

Ho eseguito quest'ossidazione nelle stesse condizioni, che si osservano per passare dall'aldeide all'acido piperonilico e sono così pervenuto all'acido nitropiperonilico:

Il nitropiperonal, sospeso in cinque o sei volte il suo volume d'acqua, venne trattato con soluzione di permanganato potassico al 2 %. A freddo, il reattivo non si scolora ed è necessario riscaldare a b. m., agitando il pallone, perchè si osservi una rapida decolorazione, che va a mano a mano rallentando. Quando il permanganato non viene più ridotto, si lascia raffreddare, si filtra per separare l'abbondante precipitato di biossido di manganese e il filtrato rosso giallastro, previa concentrazione a b. m., si acidifica. Dopo un certo tempo, precipita lentamente una polvere giallastra, cristallina, che raccolta, lavata con acqua e asciugata, fonde a 169°, con decomposizione. Cristallizzata rapidamente dall'acqua calda, dà belle scagliette paglierine, lucenti, mentre, per lenta cristallizzazione dallo stesso solvente, si ottengono degli aghi riuniti a ciuffi p. f. 171-172°, con decomposizione. I caratteri quindi di questo corpo coincidono con quelli dell'acido nitropiperonilico, ottenuto da Jobst e Hesse, per azione diretta dell'acido nitrico sull'acido piperonilico.

2. Decomposizione dell'acido nitropiperonilico col calore.

Riscaldando l'acido nitropiperonilico in tubo capillare, si osserva che, non appena è raggiunta la temperatura di fusione, la massa si decompone, trasformandosi in un liquido nero, che schiumeggia per sviluppo di gas. Volli studiare tale reazione, per stabilire se fosse dovuta, come in generale avviene negli acidi carbossilici, a perdita di anidride carbonica:

e, in tal caso, constatare se la nitrometilenpirocatechina, che ne risultava, fosse identica o meno a quella ottenuta, come prodotto secondario, nella nitrazione dell'acido piperonilico.

Riscaldando, con bagno di lega, l'acido nitropiperonilico contenuto in un tubo da saggio, agitando la sostanza con un termometro, si ha completa decomposizione solo a 200°, ma la massa, che si ottiene, presenta un aspetto resinoso e i solventi non asportano alcun corpo cristallizzabile.

Ricorsi allora alla decomposizione del sale di calcio, che non era noto. Preparai questo sale sciogliendo l'acido nitropiperonilico con idrato sodico o meglio con ammoniaca, e trattando questa soluzione con cloruro di calcio, che dà lentamente un precipitato giallo. Questo raccolto, lavato con acqua e asciugato all'aria, si presenta come una polvere cristallina, di color paglierino, solubile in acqua a freddo e più a caldo, insolubile in alcool. Non contiene acqua di cristallizzazione.

Gr. 0,2305 di sostanza diedero gr. 0,0669 di $CaSO_4$.

	Trovato %	Calcolato per $(C_8H_4O_6N)_2Ca$
Ca	8,53	8,69

Questo sale venne mescolato, a parti eguali, con ossido di calcio e la miscela fu scaldata in tubo da saggio, per mezzo di un bagno a lega, agitandola col termometro. Intorno a 200°, la miscela si fa pastosa e, continuando a riscaldare, a 250°, deflagra con fiamma, trasformandosi in una massa carboniosa, mentre, nelle pareti del tubo, si deposita un leggero sublimato giallo. È necessario quindi mantenere la temperatura della miscela sotto 250°. Dopo 10-15′ di riscaldamento, si tratta con alcool all'ebollizione, si filtra e, per evaporazione, si ottiene un residuo cristallino giallo, che, dopo alcune nuove cristallizzazioni, diede degli aghi p. f. = 138°, coincidente con la nitrometilenpirocatechina.

3. Trasformazione del nitropiperonal in nitrometilenpirocatechina.

Sono riuscito a trasformare direttamente il nitropiperonal in nitrometilenpirocatechina:

$$CH_2 . O_2 . C_6H_2 \begin{cases} NO_2 \\ CHO \end{cases} \longrightarrow CH_2 . O_2 . C_6H_5 . NO_2$$

distillando, in corrente di vapor d'acqua, la soluzione del primo in eccesso di idrato sodico, procedimento non ancora usato a questo scopo.

Se si mescola il nitropiperonal con una soluzione al 10 % di idrato sodico, non si osserva subito alcun fenomeno; ma, se si riscalda, il liquido si fa rosso e questo colore, continuando a riscaldare, aumenta sempre più, passando al rosso scuro, e finalmente al bruno, mentre il liquido si fa più denso. Se questa soluzione oscura e densa si distilla in corrente di vapor d'acqua, passa subito, con le prime gocce di acqua, una sostanza solida, cristallizzata

in bellissimi aghi gialli, sericei, che, in poco tempo, rivestono l'interno della canna del refrigerante, disponendosi a gruppi stellati. Il liquido giallo che distilla ha reazione alcalina sul principio, dopo poco però diventa neutro. Durante la distillazione, si nota un leggero odore, che ricorda quello dell'acido cianidrico.

Mentre il nitropiperonal ha il p. f. = 97°, la sostanza solida distillata, raccolta, lavata e asciugata all'aria, diede p. f. = 147°. Cristallizzata varie volte dalla benzina, dove è solubilissima, ebbi p. f. = 152°. Questo risultato mi fece subito supporre di trovarmi in presenza della nitrometilenpirocatechina, la quale, secondo Jobst e Hesse, fonde a 148°. E infatti questo corpo, preparato secondo le indicazioni date dai detti autori, per azione cioè dell'acido nitrico sull'acido piperonilico, diede, dopo alcune cristallizzazioni dalla benzina, p. f. = 152°. Ho confermato inoltre la sua identità mediante l'analisi.

Gr. 0,1010 di sostanza, mescolata con dieci o dodici volte il suo peso di polvere di rame ridotto, diedero gr. 0,1854 di CO_2 e gr. 0,0315 di H_2O. Per quanto la polvere di rame, dopo la riduzione, si sia tenuta per parecchie ore in corrente di aria secca, pure essa trattiene ancora delle tracce di idrogeno, di cui si ha un lieve eccesso nei valori percentuali.

Gr. 0,1870 di sostanza diedero cmc. 15 di N, a 26° e a 757 mm. di pressione. In questa determinazione l'ossido di rame polverulento fu mescolato con carbonato sodico secco.

	Trovato %		Calcolato per $C_7H_6O_4N$
	I	II	
C	50,06	—	50,28
H	3,49	—	3,02
N	—	8,86	8,40

Il nitropiperonal perde dunque, nelle condizioni descritte, il suo gruppo aldeidico, con una reazione analoga a quella, per la quale gli acidi organici, riscaldati con alcali forti (barite, calce, idrato sodico), perdono il carbossile.

La decomposizione avviene non appena si scalda il nitropiperonal con la soluzione di idrato sodico. Infatti, se dopo poco iniziata l'operazione, si interrompe l'azione dell'idrato sodico, acidificando il liquido, e si riprende la distillazione al vapor d'acqua, si ottiene ancora la stessa sostanza, che, per i suoi caratteri, si palesa eguale alla nitrometilenpirocatechina.

Mi riservo di ricercare se la perdita del gruppo aldeidico, nelle condizioni accennate o in condizioni simili, sia un fatto generale da estendersi ad altre aldeidi.

Il liquido che rimane nel pallone, quando non distilla più la nitrometilenpirocatechina, è denso, scuro, opaco. Se si acidifica, si ha un precipitato

abbondante, nero, che pare sia una mescolanza di prodotti diversi e da cui ancora non ho potuto separare alcun corpo nettamente definito.

Noterò che Fittig e Remsen [1], distillando il nitropiperonal grezzo, in corrente di vapor d'acqua, avevano ottenuto una sostanza gialla cristallina, che aveva un punto di fusione (138-139°) superiore a quello del piperonal; ma questa sostanza, per cristallizzazione dall'acqua bollente, riprese il punto di fusione e tutte le altre proprietà del nitropiperonal. Essi perciò, pur non determinandone la natura, opinarono che si trattasse o di una combinazione del piperonal col nitropiperonal o di un nitropiperonal isomero, che, pel trattamento con acqua, si scindesse o si trasformasse nella modificazione stabile.

Qualunque sia l'interpretazione del fatto, mi interessa di notare che questo fenomeno è ben differente da quello che ora ho descritto, sia per le condizioni in cui si compie, sia per il risultato, a cui dà luogo.

4. Riduzione dell'acido nitropiperonilico e della nitrometilenpirocatechina.

Hesse, riducendo, con stagno e acido cloridrico, l'acido nitropiperonilico e la nitrometilenpirocatechina, ottenne, come già dissi, un olio bruno, di reazione fortemente alcalina e di cui preparò alcuni sali. Dall'analisi del cloridrato, fu condotto ad ammettere trattarsi di una aminometilenpirocatechina $CH_2 . O_2 . C_6H_3 . NH_2$; ma non diede le costanti fisiche nè della base, nè dei suoi sali.

Ho voluto ripetere queste riduzioni, per poter confrontare la base, ottenuta da Hesse, con la 1 amino-3.4 metilenpirocatechina, preparata da Rupe e Majewski e da Van Ling, per azione dell'ipobromito di sodio sulla piperonilamide e son riuscito a dimostrarne l'identità, con varie prove, che concorrono a confermare la posizione 6 (simmetrica alla posizione 1, rispetto al gruppo diossimetilenico 3-4) del gruppo NO_2 nell'acido nitropiperonilico e nella nitrometilenpirocatechina:

$$\left.\begin{array}{l} CH_2 \cdot O_2 \cdot C_6H_2 \begin{cases} NO_2 \\ COOH \end{cases} \\ CH_2 . O_2 \cdot C_6H_3 \cdot NO_2 \end{array}\right\} \longrightarrow CH_2 \cdot \overset{(3,4)}{O_2} \cdot C_6H_3 \cdot \overset{(1)}{NH_2}$$

L'acido nitropiperonilico, sospeso in poca acqua, a cui si aggiunge il doppio in volume di acido cloridrico concentrato, fu trattato con un eccesso di stagno in fogli.

Agitando, si nota lieve riscaldamento. Dopo una notte di riposo, si trova, nel fondo del pallone, una polvere scura, da cui ottenni l'acido metilendi-

[1] Liebig's Annalen,, 1891. *159*. 135.

ossiantranilico, già accennato e che mi riservo di studiare. Le acque-madri, in cui l'acqua produceva un abbondante deposito di sale di stagno, furono completamente distagnate con idrogeno solforato. Separato il solfuro ottenuto, ho evaporato a b. m. il filtrato, fino a piccolo volume, senza poter isolare, nè per raffreddamento, nè per estrazione con etere, alcuna sostanza. Allora ho reso alcalino questo liquido e lo ho estratto di nuovo con etere. Questo, dopo essere stato sbattuto con cloruro di calcio fuso, fu distillato e lasciò un residuo oleoso nero, di reazione alcalina, che si mostrò restio a qualunque tentativo immediato di cristallizzazione. Abbandonato a sè, per un certo tempo, non mutò aspetto; ma, dopo parecchi giorni, si rapprese in una massa di finissimi cristalli scuri, disposti a raggi, che furono separati dalle acque-madri, spremuti fra carta e ricristallizzati varie volte dall'etere. Dopo tale purificazione, si presentarono in cristalli finissimi, aghiformi, bianchi, che fondevano a 44°, come appunto la 1 amino-3.4 metilenpirocatechina.

Tuttavia volli, per sicurezza, preparare anche questa ultima base e seguii, a preferenza, il procedimento già citato di Van Ling. Ho eterificato perciò l'acido piperonilico con alcool metilico, in corrente di acido cloridrico, ed ho trattato l'etere così ottenuto con ammoniaca, per passare all'amide. Per evitare, in questa ultima reazione, la non facile manualità dei tubi chiusi, seguita da Van Ling, ho saturato l'etere metilico dell'acido piperonilico, che fonde a 51-52°, con ammoniaca gazzosa, facendo uso di un estrattore per liquidi, che descrivo in altra Nota e che può usarsi come apparecchio a saturazione, funzionante automaticamente. Le prime porzioni di ammoniaca gassosa calda, proveniente dal pallone inferiore, in cui bolliva una soluzione di ammoniaca del commercio, facevano fondere l'etere, in cui continuava a gorgogliare il gas fino a saturazione. Rimane sempre una piccola porzione di etere non trasformato, che si separa facilmente dall'amide, perchè col raffreddamento si solidificano entrambi, rimanendo separati in strati ben distinti. Così ho potuto operare su quantità di sostanza abbastanza grande, con una operazione più semplice e veloce dell'ordinaria.

Dall'amide, così ottenuta, son passato, per azione dell'ipobromito di sodio, alla 1 amino-3.4 metilenpirocatechina, che aveva lo stesso aspetto e lo stesso punto di fusione della base precedente, ottenuta per riduzione.

A maggior conferma di questa identità, preparai il cloridrato, il solfato e il picrato della base da me ottenuta e anche della 1 amino-3.4 metilenpirocatechina, perchè non ne erano note le costanti fisiche. In queste preparazioni, seguii sommariamente i metodi già adoperati da Van Ling [1], per gli stessi composti.

Il cloridrato si ottiene dalla base ora descritta, se la soluzione eterea di questa si neutralizza con acido cloridrico, anch'esso in soluzione eterea. Si

[1] Rec. trav., Pays Bas, 1897, *16*, 52.

ha così un precipitato che, seccato, si presenta come una polvere gialla, cristallina, di odore speciale, molto solubile in acqua, con notevole raffreddamento. L'ebollizione della soluzione acquosa non produce decomposizione apprezzabile nella sostanza. Fonde, con profonda decomposizione a 210°.

Gr. 0,2141 di questo cloridrato diedero gr. 0,1751 di AgCl.

	Trovato %	Calcolato per $C_7H_7O_2N.HCl$
Cl	20,22	20,42

Il cloridrato, ottenuto con lo stesso procedimento dalla 1 amino-3.4 metilenpirocatechina, presentava gli stessi caratteri.

Il solfato fu ottenuto analogamente da entrambe le amine e, in ogni caso, si presentò come una polvere giallo-rossastra, che cristallizza dall'acqua o dall'alcool, in cristalli aghiformi bianchi, di odore acuto caratteristico, che, riscaldati in tubo capillare, acquistano un colore scuro e fondono con decomposizione a 250°, trasformandosi in un liquido nero schiumeggiante.

Gr. 0,2622 di sostanza diedero gr. 0,1600 di $BaSO_4$.

	Trovato %	Calcolato per $(C_7H_7O_2N)_2.H_2SO_4$.
S	8,38	8,62

Se alla soluzione acquosa o alcoolica delle due basi, si aggiunge una soluzione di trinitrofenolo nello stesso solvente, si ottiene subito un precipitato giallo, che cristallizza bene dall'alcool al 50 %, in bellissimi aghi gialli ed è costituito dal picrato della base. Al calore si comporta variamente, ma, dopo parecchie cristallizzazioni, si oscurò a 188°, e cominciò a fondere a 192°, per fondere completamente a 195°, decomponendosi in un liquido nero schiumeggiante.

Gr. 0,1960 di sostanza diedero cmc. 26,2 di N, a 23° e 758 mm. di pressione.

	Trovato %	Calcolato per $C_7H_7O_2N.C_6H_2(NO_2)_3OH$
N	15,03	15,33

5. Trasformazione dell'acido nitropiperonilico e della nitrometilenpirocatechina in 1 nitro-3.4 pirocatechina.

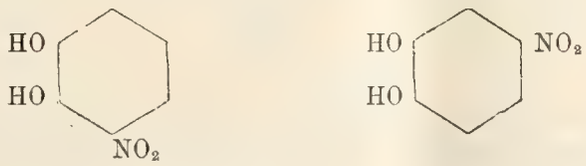
Per effettuare questa trasformazione, applicai la nota reazione, per la quale, come già dissi, un corpo contenente il gruppo diossimetilenico, riscaldato in tubo chiuso, con acqua o con HCl diluito, si decompone, liberando carbonio e dando il difenolo corrispondente.

Ho eseguito questa decomposizione tanto sull'acido nitropiperonilico, quanto sulla nitrometilenpirocatechina e ho trovato che il primo, oltre alla

decomposizione accennata, perde anidride carbonica. In entrambi i casi ho ottenuto la 1 nitro-3.4 pirocatechina, già nota:

$$\left.\begin{array}{l} CH_2 \cdot O_2 \cdot C_6H_2 \begin{cases} NO_2 \\ COOH \end{cases} \\ CH_2 \cdot O_2 \cdot C_6H_3 \cdot NO_2 \end{array}\right\} \longrightarrow (HO)_2^{(3,4)} \cdot C_6H_3 \cdot NO_2^{(1)}$$

Cercando le condizioni più opportune per questa reazione, ho visto che, a 200°, i tubi contenenti l'acido nitropiperonilico esplodevano, per cui mi limitai a riscaldare fino a 170°, per cinque ore. All'apertura, i tubi presentavano notevole pressione e nell'interno contenevano una sostanza solida, scura e un liquido colorato in giallo. Separata per filtrazione la sostanza nera sospesa, si riscontra che è costituita, in massima parte, da carbone, insieme a piccola quantità di sostanza organica resinosa, che non si potè separare. Il liquido filtrato ha reazione acida e, per l'aggiunta di idrato sodico, dà una viva e intensa colorazione rossa, che scompare, se si ripristina la reazione acida, con un viraggio così rapido e netto dal giallo paglierino al rosso carminio e viceversa, da permetterne l'uso come indicatore. Lo stesso liquido filtrato diede, per lenta evaporazione, o meglio, per estrazione con etere, un corpo giallo, molto scarso, che, purificato per cristallizzazione dalla benzina, si presentò in aghi gialli, facilmente solubili in acqua, in alcool, in etere, presentanti anch'essi la bella reazione di viraggio, di cui ho detto sopra, e che è un carattere comune ai due mononitrodifenoli isomeri:



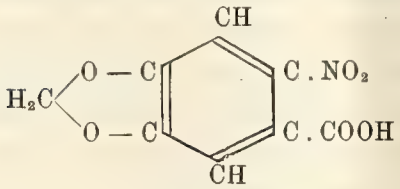
per la cui scelta ricorsi al punto di fusione e ai derivati.

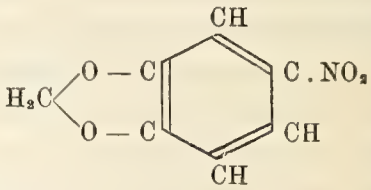
In quanto al punto di fusione, ho trovato cifre oscillanti fra 162 e 169° e non ho potuto raggiungere valori più costanti, sia perchè è difficile ottenere il prodotto puro, sia perchè i rendimenti avuti furono sempre scarsi e non mi permisero di procedere a molte cristallizzazioni successive. Del resto, poichè il nitrodifenolo vicinale ha p. f. = 86° (1), mentre per l'altro i varî autori danno cifre variabili e cioè: 157° (2), 168° (3), 175°,5-176° (4), non v'ha dubbio ch'io dovessi escludere il primo e ammettere di trovarmi in presenza del secondo.

(1) Weselsky e Benedikt, Monat. f. Chem., 1882, *3*, 386.
(2) Benedikt, Ber. Deut. chem. Gesell., 1878, *11*, 362.
(3) Weselsky e Benedikt, l. c.
(4) Bamberger e Czerski, Journ. f. prakt. Chem., 1904, *68*, 480.

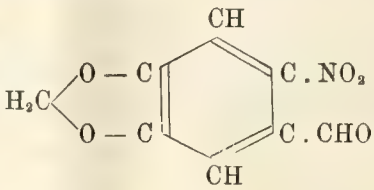
Per confermare però l'identità del nitrodifenolo asimmetrico con il prodotto di decomposizione da me ottenuto, ne preparai il bromoderivato, secondo le indicazioni di Cousin ([1]). Il prodotto in esame venne sciolto in cloroformio; a questa soluzione si aggiunse quantità equimolecolari di bromo, anch'esso in soluzione cloroformica, e si abbandonò la miscela a sè, in pallone turato. Dopo una giornata, si scacciò il cloroformio e si ottennero dei belli cristalli gialli p. f. 140°, corrispondente alla bromonitropirocatechina $C_6H_2 . Br . (NO_2) . (OH)_2$, ottenuta da Cousin, per bromurazione del nitrodifenolo asimmetrico, mentre il prodotto di bromurazione del nitrodifenolo vicinale, ottenuto dallo stesso autore, fonde a 109-110° ([2]).

Constatato così che l'acido nitropiperonilico e la nitrometilenpirocatechina davano, come prodotto di decomposizione, il nitrodifenolo asimmetrico, veniva una nuova prova ad aggiungersi alle altre precedenti, per assegnare a questi due corpi le due formole rispettive:





e, per conseguenza, al nitropiperonal l'altra già dimostrata:



Chimica. — *Sull' ossidazione delle aldossime aromatiche con nitrito di amile* ([3]). Nota di G. Minunni e R. Ciusa, presentata dal Socio E. Paternò.

Il comportamento delle aldossine aromatiche con gli agenti ossidanti è stato già studiato da diversi autori. Le prime esperienze in proposito furono eseguite da R. Scholl ([4]), il quale osservò, che per azione del tetrossido di azoto sull' α-benzaldossima in soluzione eterea si forma il perossido della difenilgliossima,

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C = N - O \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\;\; | \\ C_6H_5 . C = N - O \end{array}$$

([1]) Annal. de Chim. et de Phys., 1898, *13*, 503.

([2]) L. c., 502.

([3]) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università di Sassari.

([4]) B. *23*, 3496; vedi pure E. Beckmann, B. *22*, 1538.

identico al composto ottenuto da V. Meyer e K. Auwers (1), per ossidazione delle benzildiossime e da A. Werner e H. Buss (2) per azione del cloro sopra l'α-benzaldossima in soluzione eterea.

Allo scopo di chiarire la struttura del gruppo ossimidico nelle due benzaldossime E. Beckmann (3) ne studiò il comportamento con ferricianuro potassico in soluzione molto diluita di potassa caustica e con l'acido nitroso (da acido nitrico ed anidride arseniosa). Nel primo caso ottenne da entrambe le ossime il perossido di azobenzenile (perossido di benzaldossima),

$$C_6H_5.CH:N.O.O.N:CH.C_6H_5\,,$$

e la dibenzenilazossima,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C = N \diagdown \\ \quad\;\; | \qquad\quad\;\; O \\ \quad\;\; N = C \;.\; C_6H_5 \end{array}\,,$$

insieme a piccole quantità di aldeide benzoica e di acido benzoico. Con acido nitroso in soluzione eterea le due benzaldossime forniscono il perossido di azobenzenile.

Lo studio dei prodotti di ossidazione delle aldossime fu ripreso in questi ultimi anni da E. Bamberger (4), il quale trattando la benzaldossima col reagente di Caro ottenne una serie di corpi, cioè: aldeide benzoica, acido benzoico, acido nitroso, dibenzenilazossima, benzamide, benzonitrile, acido benzidrossamico ed isofenilnitrometano, $C_6H_5 . CH : NO . OH$, quest'ultimo in forma dell'isomero fenilnitrometano. Prodotti analoghi si formano secondo le osservazioni di Bamberger e Scheutz (5) per azione del reattivo di Caro sull'anisaldossima, e sulle nitrobenzaldossime meta e para. Le aldossime alifatiche (acetaldossima, propionaldossima, isobutiraldossima e valeraldossima) forniscono insieme a nitroderivati i corrispondenti acidi idrossamici.

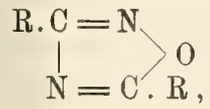
Spinto dagli interessanti risultati delle ricerche sull'azione del nitrito di amile sui fenilidrazoni delle aldeide aromatiche (6) uno di noi aveva già parecchi anni or sono iniziato delle esperienze analoghe con le aldossime aromatiche ed aveva fin d'allora osservato che queste reagiscono col nitrito di amile in soluzione eterea già a temperatura ordinaria, e quindi più facilmente degli idrazoni. Lo studio dei prodotti di questa nuova reazione fu da noi ripreso alcuni mesi or sono. In questa prima Nota comunichiamo i risultati ottenuti finora con la benzaldossima e col suo m-nitroderivato; risultati, i quali chiariscono l'andamento generale della reazione. Facendo agire il nitrito

(1) B. *21*, 804.
(2) B. *27*, 2194.
(3) B. *22*, 1588.
(4) B. *33*, 1781.
(5) B. *34*, 2023.
(6) Gazz. *26*, I, 441; *27*, II, 215, 244, 277; *29*, II, 420, 434, 437.

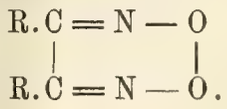
di amile sopra un' aldossima aromatica in soluzione eterea a temperatura ordinaria si forma subito un precipitato cristallino costituito dal perossido dell' ossima:

$$R.CH:N.O.O.N:CH.R.$$

Come prodotto principale si ottiene però una dibenzenilazossima:



la quale rimane in soluzione nell'etere insieme a piccole quantità del perossido della corrispondente gliossima aromatica:



Parte sperimentale.

Ossidazione dell' α-benzaldossima.

Aggiungendo ad una soluzione eterea di α-benzaldossima alcune goccie di nitrito di amile, si forma dopo pochi minuti un precipitato bianco cristallino. Lasciando a sè il miscuglio in recipiente chiuso, si osserva che il precipitato a poco a poco si ridiscioglie e dopo due o tre giorni scompare completamente. Per isolare i singoli prodotti della reazione si operò nel modo seguente:

Si trasformarono 20 gr. di aldeide benzoica in benzaldossima secondo il metodo di Petraczek [1] ed alla soluzione eterea dell' ossima seccata con cloruro di calcio si aggiunsero a poco a poco circa 80 cm^3 di nitrito di amile. Dopo circa 4 ore si filtra il precipitato cristallino formatosi che viene lavato sul filtro con etere, indi seccato fuori il contatto della luce. Si ottennero così gr. 0,6 di un composto, che aveva tutte le proprietà del *perossido della benzaldossima* (*perossido di azobenzenile*) ottenuto dal Beckmann per ossidazione della benzaldossima con ferricianuro potassico. La sostanza fu purificata sciogliendola in cloroformio a temperatura inferiore ai 50° e riprecipitandola per aggiunta di alcool. All' analisi si ebbero i seguenti risultati: gr. 0,1945 sost.: 19,2 cm^3. N (10°, 743 mm.). — gr. 0,2306 sost.: 23,4 cm^3. N (7,5°, 748 mm.).

$(C_6H_5.CH:NO—)_2$: Calcolato N 11,66 Trovato N 11,58 ; 12,09.

[1] B. *15*, 2785; *16*, 824.

Il perossido si presenta in forma di laminette bianche, microscopiche; ingiallisce alla luce; è insolubile in acqua, alcool, etere; si scioglie inalterato nel cloroformio e nel benzolo a blando calore; facendo bollire queste soluzioni il nostro perossido si trasforma come quello ottenuto da Beckmann in dibenzenilazossima.

Il prodotto purificato nel modo suddetto e seccato nel vuoto sopra l'acido solforico, fondeva anche dopo ripetute precipitazioni a 96° con violento sviluppo di gas. Beckmann [1] dà per il perossido da lui ottenuto il punto di fusione 105°. Per chiarire questa differenza abbiamo preparato il perossido per ossidazione della benzaldossima con ferricianuro potassico secondo le indicazioni di Beckmann ed abbiamo osservato che anche il prodotto proveniente da questa reazione fondeva come il nostro a 96° con gli stessi fenomeni. La determinazione fu fatta per i due campioni contemporaneamente nello stesso bagno.

Come dimostra il rendimento suindicato, il perossido non rappresenta che un prodotto secondario della reazione fra la benzaldossima ed il nitrito di amile. Per isolare gli altri prodotti di ossidazione contenuti nella soluzione eterea, da cui fu filtrato il perossido, si distilla a b. m. la maggior parte dell'etere e si abbandona il residuo per alcune ore all'evaporazione spontanea. Si separa in tal modo una sostanza bianca in bellissimi aghi aciculari, che furono filtrati, lavati con alcool e ricristallizzati dall'alcool caldo fino a punto di fusione costante.

gr. 0,1595 sost.: 0,4431 gr. CO_2, 0,0717 gr. H_2O. — gr. 0,3028 sost.: gr. 0,8394 CO_2, gr. 0,1223 H_2O. — gr. 0,2962 sost.: 32,4 cm^3 N (16°, 733 mm.).

$C_{14}H_{10}ON_2$:	Calcolato	C 75,7,	H 4,5,	N 12,6.
	Trovato	» 75,76, 75,6	» 4,9, 4,5	» 12,3.

Le proprietà del nostro prodotto confermano l'identità con la dibenzenilazossima. Esso si scioglie in quasi tutti i solventi organici, compresa la ligroina, e cristallizza dall'alcool e dalla ligroina in lunghi aghi bianchi; è pochissimo solubile nell'acqua bollente, insolubile negli acidi e nelle basi, solubile a caldo in acido nitrico concentrato, da cui precipita inalterato per aggiunta di acqua; riscaldato per circa due ore in b. m. bollente con eccesso di cloruro di benzoile rimane inalterato. La sostanza ricristallizzata dall'alcool fino a punto di fusione costante e seccata nel vuoto sopra l'acido solforico fondeva a 102,5-104°. Nella letteratura è indicato per la dibenzenilazossima il punto di fusione 108°. Allo scopo di chiarire questa differenza abbiamo preparato il composto in questione per altra via, cioè per decompo-

[1] B. *22*, 1589.

sizione del perossido della benzaldossima ottenuto per azione diretta del nitrito di amile sulla benzaldossima. Si riscaldò il perossido con cloroformio a b. m. all' ebullizione per alcuni minuti; la soluzione abbandonata all' evaporazione spontanea si rapprese dopo alcune ore in una poltiglia di cristalli bianchi uniti a materia oleosa costituita principalmente da aldeide benzoica. La massa venne stemperata con alcool e la parte cristallina rimasta indisciolta fu purificata per ripetute cristallizzazioni dall' alcool caldo. Per la dibenzenilazossima così preparata fu osservato il punto di fusione costante 102-103° identico a quello trovato per il nostro prodotto.

Le acque eteree primitive della dibenzenilazossima lasciano deporre ancora per un certo tempo, specialmente per aggiunta di alcool, una certa quantità di prodotto fusibile a 102,5-104°. Quando non si depone più sostanza cristallina, si filtra ed il filtrato, che si presenta come un olio giallo, in cui si sente distintamente l' odore del nitrito di amile e di aldeide benzoica, vien distillato col vapor d' acqua. Nella distillazione passa alcool, alcool amilico, nitrito di amile ed in ultimo aldeide benzoica. Nel pallone rimane un olio giallo che lentamente si rapprende in una massa amorfa, pastosa, piuttosto resinosa. Stemperando con alcool la resina passa in soluzione e rimane una polvere cristallina quasi bianca che alla luce ingiallisce. Questa sostanza cristallizzava dall' alcool in aghi bianchi, ma non fondeva nettamente nemmeno dopo ripetute cristallizzazioni, perchè costituita da un miscuglio di dibenzenilazossima, e di perossido della benzildiossima. La separazione di queste sostanze riuscì perfettamente mediante cristallizzazione frazionata dalla ligroina bollente sotto 100°. A tale scopo si sciolse il miscuglio già cristallizzato dall'alcool in ligroina a blando calore e si abbandonò la soluzione all' evaporazione spontanea. Dopo circa un' ora incominciarono a separarsi dei cristalli bianchi, compatti, duri che aumentavano rapidamente di volume. Dopo un'altra ora si decantarono le acque madri, si raccolsero i cristalli sul filtro e si lavarono con ligroina. La sostanza così ottenuta polverizzata e seccata nel vuoto sopra l' acido solforico fondeva nettamente a 114-115°; questo punto di fusione e le altre proprietà del composto ne dimostrano l' identità col *perossido della benzildiossima.*

gr. 0,1893 sost.: 20 cm^3 N (12,5°; 745 mm).

$C_{14}H_{10}O_2N_2$: Calcolato N 11,8 Trovato N 12,2.

Dalle acque madri ligroiniche si separò dapprima una nuova quantità di perossido ed infine la dibenzenilazossima in forma di cristalli aghiformi lunghi.

Dall' alcool di stemperamento del residuo della distillazione con vapor d' acqua, si separò per lungo riposo una sostanza cristallina che dall' alcool bollente fu ottenuta in aghi incolori fusibili a 152-153°. Il rendimento scarsissimo non permise nemmeno di determinare la composizione di questo quarto prodotto di ossidazione della benzaldossima.

Ossidazione della m-nitrobenzaldossima.

Ad una soluzione di 5 gr. di m-nitrobenzaldossima in 200 cm^3 di etere si aggiunsero 5 gr. di nitrito di amile agitando la massa. Dopo pochi minuti incominciò a separarsi una sostanza bianca cristallina in forma di laminette, che dopo alcune ore venne filtrata, lavata ripetutamente con etere fino alla completa eliminazione del nitrito di amile, seccata nel vuoto sopra l'acido solforico e quindi sottoposta all'analisi.

gr. 0,1247 sost.: 17,8 cm^3 N (8°, 738 mm.).

$(NO_2.C_6H_4.CH:N.O—)_2$: Calcolato N 16,97 Trovato N 16,73

Il *perossido della m-nitrobenzaldossima* è quasi insolubile nei solventi organici a temperatura ordinaria; all'ebullizione si scioglie lentamente in alcuni di essi, ma con decomposizione. Si scioglie inalterata nel cloroformio a temperatura inferiore ai 50° e riprecipita per aggiunta di alcool in laminette splendenti che fondono a 105° con profonda decomposizione; però la purificazione con questo metodo riesce soltanto quando si opera con piccole quantità di sostanza.

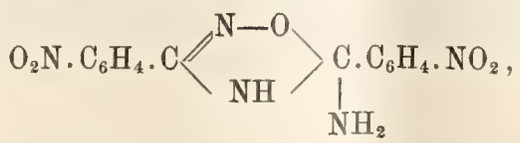
La soluzione eterea primitiva lascia deporre col riposo nuova quantità di perossido, che viene di tanto in tanto separato per filtrazione. Quando non si forma più precipitato, si scaccia l'etere a b. m. e si versa il residuo oleoso in una capsula. Per raffreddamento si forma una massa cristallina, gialla, che viene filtrata alla pompa, lavata sul filtro con alcool e poi cristallizzata frazionatamente dall'alcool bollente.

Le diverse porzioni fondevano alla stessa temperatura ed essendo perciò costituite dalla stessa sostanza furono riunite e ricristallizzate dall'alcool fino a punto di fusione costante.

gr. 0,1772 sost.: 0,3508 gr. CO_2; 0,0478 gr. H_2O. — gr. 0,1599 sost.: 25,2 cm^3 N (12°, 742 mm.).

$C_{14}H_8O_5N_4$:	Calcolato	C 53,85	H 2,57	N 17,94.
	Trovato	» 53,99	» 2,94	» 18,26.

Questo corpo fu descritto per la prima volta sotto il nome di *m-nitrobenzenilazossima-m-nitrobenzenile* da I. Stieglitz [1] che l'ottenne dalla *m-nitrobenzenilidrazossima-amido-m-nitrobenzilidene*,



[1] B. *22*, 3158.

per trattamento con acido solforico concentrato a freddo oppure per brevissimo riscaldamento con acido acetico glaciale ed inoltre per azione del cloruro di m-nitrobenzoile sulla m-nitrobenzenilamidossima. Lo stesso corpo fu in seguito ottenuto da H. Krümmel [1] per sdoppiamento di bromuro ammonico dal bromidrato della m-nitrobenzenilidrazossima-amido-m-nitrobenzilidene mediante riscaldamento con alcool.

La *di-m-nitrobenzenilazossima* è solubile a caldo in acido acetico glaciale, poco solubile a freddo; si scioglie molto bene in acetone; in alcool è pochissimo solubile a freddo, poco solubile a caldo. Cristallizza dall'alcool bollente in un miscuglio di sfero-cristalli microscopici caratteristici e di laminette incolore di splendore madreperlaceo; questo miscuglio di sferocristalli e laminette ricristallizzato dall'alcool fino a punto di fusione costante fondeva nettamente a 166,5-167,5° e si separava dall'acido acetico glaciale unicamente in aghi lunghi fusibili alla stessa temperatura. Questi caratteri coincidono perfettamente con quelli descritti per la di-m-nitrobenzenilazossima da Stieglitz, che trovò il punto di fusione 168°. Il punto di fusione 138° dato da Krümmel è dovuto evidentemente ad un errore di stampa. Bamberger e Scheutz [2] per ossidazione della m-nitrobenzaldossima col reagente di Caro ottennero insieme all'acido m-nitrobenzidrossamico ed all'acido m-nitrobenzoico una sostanza $C_{14}H_8O_5N_4$ che essi considerarono come il m-dinitroderivato della dibenzenilazossima. Però il punto di fusione 147,5-149,5° e le altre proprietà descritte da Bamberger e Scheutz non coincidono con quelle osservate da noi per la di-m-nitrobenzenilazossima; al corpo $C_{14}H_8O_5N_4$ ottenuto da Bamberger deve perciò competere una formula di struttura differente.

Il liquido oleoso, da cui si era separata la di-m-nitrobenzenilazossima fu sottoposto alla distillazione con vapor d'acqua. Dal residuo semisolido della distillazione si riuscì ad isolare mediante stemperamento con alcool a freddo e successivo trattamento con poco alcool caldo una piccola quantità di sostanza cristallina, che dalla soluzione in molto alcool bollente si separava in forma di sfero-cristalli caratteristici per la di-m-nitrobenzenilazossima, dall'acido acetico glaciale invece in aghi lunghi fusibili a 166-167°. Ciò dimostra che nella reazione fra il nitrito di amile e la m-nitrobenzaldossima non si forma che il perossido e la benzenilazossima corrispondente.

Allo scopo di confermare le formule di struttura da noi assegnate ai due prodotti di ossidazione, abbiamo tentato di trasformare il perossido della m-nitrobenzaldossima nella di-m-nitrobenzenilazossima analogamente a quanto abbiamo fatto coi derivati dell'aldeide benzoica. La trasformazione riesce perfettamente, se si riscalda per circa un'ora all'ebullizione la soluzione del perossido nel cloroformio. Distillata a b. m. la maggior parte del solvente,

(1) B. *28*, 2231.
(2) B. *34*, 2023.

si abbandona il residuo all'evaporazione spontanea ed infine si stempera la massa oleosa, che rimane, con alcool. Si ottiene così una poltiglia di cristalli che furono purificati per ripetute cristallizzazioni dall'alcool bollente. La sostanza fondeva a 162-163° ed appariva al microscopio nella forma di sferocristalli caratteristica per la di-m-nitrobenzenilazossima; ricristallizzata dall'acido acetico glaciale, la sostanza si ebbe in lunghi aghi incolori fusibili a 165-166°.

Le ricerche sui prodotti di ossidazione delle aldossime aromatiche e grasse con nitrito di amile saranno continuate.

Chimica. — *Sulle condizioni di precipitazione e di soluzione dei solfuri metallici* (1). Nota di G. Bruni e M. Padoa, presentata dal Socio G. Ciamician.

Data la grande importanza pratica che la precipitazione dei solfuri metallici ha sopratutto nella chimica analitica, era naturale che i chimici si occupassero in ogni tempo diffusamente di questo argomento, per quanto nonostante le molte osservazioni singole non si possegga ancora un lavoro veramente sistematico ed esauriente.

Il primo tentativo di considerare questi fenomeni da un punto di vista unico si deve a W. Ostwald, il quale nel 1894 dava nei suoi *Wissenschaftliche Grundlage der analytischen Chemie*, una teoria generale della formazione dei solfuri come di altri simili precipitati in base alla legge dell'azione di massa e all'ipotesi della dissociazione elettrolitica, teoria che è ormai troppo nota perchè abbiamo qui bisogno di riferirla.

Da essa si deduce che l'equilibrio:

$$H_2S + ZnCl_2 \rightleftharpoons 2HCl + ZnS$$

od altro simile si sposterà verso destra o verso sinistra, od in altri termini il solfuro verrà precipitato o verrà disciolto, secondochè la concentrazione dell'idrogeno solforato nella soluzione aumenterà o diminuirà.

Come fa osservare Ostwald (l. c., pag. 123) nelle condizioni ordinarie di esperienza, tale concentrazione è pressochè invariabile e cioè è determinata dalla solubilità dell'idrogeno solforato alla pressione atmosferica. Si può prevedere da un lato la possibilità di aumentare questa concentrazione e per conseguenza di precipitare solfuri che nelle condizioni ordinarie non precipitano, aumentando la pressione, ed inversamente di impedire la precipitazione

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

di altri che ordinariamente si depositano creando un ambiente a pressione diminuita.

Questa possibilità fu pure già preveduta da Ostwald, il quale si esprime a questo riguardo così: « Durch Behandlung mit H_2S unter Druck würde « man z. B. Zink aus säuren Lösungen fällen können; umgekehrt würden in « einem Raume wo der Schwefelwasserstoff nur einen bestimmten sehr kleinen « Druck annehmen könnte, Schwefelblei und Schwefelantimon in Säuren « löslich sein » (1).

Esperienze a questo proposito non furono però, per quanto a noi consta, mai eseguite. Ci parve quindi non privo di interesse il verificare se la geniale ipotesi di Ostwald corrisponda a realtà e se anche questa fra le conseguenze fatte prevedere dalla teoria della dissociazione elettrolitica si verifichi.

Noi abbiamo anzitutto eseguito alcune esperienze a forte pressione su soluzioni di sali manganosi, ferrosi, di cobalto, nickel, zinco e cadmio. Pel manganese e pel ferro si usarono soluzioni concentrate dei loro solfati, e si accertò che anche senza aggiunta di acido esse non precipitavano nemmeno pel passaggio prolungato di acido solfidrico. Pel cobalto e pel nickel si usarono i cloruri, per lo zinco e pel cadmio i solfati; a queste soluzioni che senza aggiunta di acido precipitano parzialmente o (pel cadmio) totalmente, si aggiungeva a poco a poco acido cloridrico fino ad avere una soluzione che nelle ordinarie condizioni non precipitava più affatto. Questo limite è, come si sa, presto raggiunto pel nickel e pel cobalto; per lo zinco occorre una maggiore aggiunta di acido ed una ancora maggiore per il cadmio.

Queste soluzioni venivano poi introdotte in tubi contenenti idrogeno solforato liquido, i quali venivano poi chiusi alla lampada. A tale scopo si impiegavano tubi di vetro a pareti spesse della lunghezza di circa 60 cm. e del diametro interno di circa 2 cm. (comuni canne da chiudere) chiuse ad una estremità. La parte inferiore di essa si introduceva in un recipiente di Dewar contenente un miscuglio di anidride carbonica solida ed acetone (— 83°) ed in essa si faceva arrivare l'idrogeno solforato attraverso ad un sottile tubetto terminato a serpentino. Questo passava per uno dei due fori di un tappo di gomma, mentre l'altro serviva per l'uscita del gas non condensato ed era in comunicazione con un tubo a cloruro di calcio. L'idrogeno solforato fu in alcune esperienze preparato per l'azione dell'acido cloridrico sulla stibina, in altre in un comune apparecchio di Kipp dal solfuro di ferro fuso; veniva lavato con acqua e seccato con cloruro di calcio. La liquefazione riesce assai facilmente ed in meno di mezz'ora si hanno al fondo del tubo circa 10 cmc. del gas liquefatto.

(1) L. c., pag. 123. Che nella versione italiana del dott. Bolis (Milano, Hoepli, pag. 145) si parli di ciò in modo affermativo, come riferimento di esperimenti già fatti, si basa unicamente su di un errore di traduzione.

Nel tubo, tenendolo sempre nel recipiente di Dewar, veniva ora introdotta la soluzione salina. Per ragioni ovvie noi adottammo la semplice disposizione rappresentata dalla figura qui accanto. La soluzione (3 a 4 cmc.) era posta in una piccola provetta al cui fondo era saldata una sottile bacchetta di vetro della lunghezza di 8-10 cm. che serviva da piede. Il tubo, sempre immerso nel miscuglio frigorifero, veniva poi saldato alla lampada e lasciato quindi a sè, affinchè la temperatura salisse lentamente al livello di quella dell'ambiente.

Avendo cura di far condensare tanto acido solfidrico che ne rimanga sempre del liquido al fondo, si può conoscere la pressione che è quella del vapore saturo dell'idrogeno solforato alla temperatura dell'esperienza. Secondo le misure di Regnault (1) questa è a 10° di 14,34 atmosfere, a 15° di 16,38 atmosfere; le nostre esperienze si svolsero appunto fra queste due temperature. I tubi impiegati resistettero tutti perfettamente salvo uno. A più riprese osservammo la formazione dell'idrato dell'acido solfidrico, già studiato da Wöhler e da De Forcrand (2).

Il risultato ottenuto fu il seguente: tutte le soluzioni sopra indicate diedero un abbondante precipitato del solfuro relativo, colla sola eccezione della soluzione di solfato manganoso. È infatti noto che fra tutti i solfuri di questo gruppo quello manganoso è il più solubile (Ostwald, l. c., pag. 130).

I tubi dopo alcuni giorni venivano introdotti di nuovo nel miscuglio frigorifero e quindi aperti. Si sarebbe potuto aspettare che i solfuri precipitatisi si fossero ridisciolti, all'infuori di quelli di cobalto e di nickel pei quali è ben conosciuto come essi una volta formatisi diventano insolubili negli acidi. Questo ridisciogliersi non avvenne invece per nessuno dei solfuri sperimentati; per quello di zinco provammo però che la soluzione avviene per riscaldamento del liquido. Sembra dunque che i solfuri di nickel e di cobalto non siano i soli la cui precipitazione costituisce un fenomeno non reversibile, ma che ciò si verifichi in proporzioni minori anche per gli altri. Sulle cause di questi fenomeni non vogliamo per ora entrare; diciamo però subito che ci sembra assai poco probabile la spiegazione data da coloro che attribuiscono le proprietà dei solfuri di nickel e di cobalto alla formazione di polisolfuri. Esperienze qualitative come le nostre non possono evidentemente risolvere la questione in modo esauriente; noi ci proponiamo di eseguire in breve esperienze di carattere quantitativo. Si può anche sup-

(1) Landolt-Börnstein, *Physik. Chemische Tabellen*, 2te Aufl., pag. 78.

(2) Dammer, *Handb. d. anorg. Chemie*, I Band, pag. 610; Moissan, *Traité de chimie minérale*, I vol., pag. 342.

porre che a forte pressione i solfuri formati assumano una struttura che li renda meno facilmente solubili.

Noi abbiamo anche voluto verificare la seconda parte della previsione di Ostwald e cioè la mancata precipitazione di certi solfuri e il loro sciogliersi una volta formati operando a pressione ridotta. In alcune esperienze preliminari abbiamo osservato assai distintamente che mantenendo nell'ambiente in cui gorgoglia l'idrogeno solforato una pressione assai ridotta, non si ha alcuna precipitazione di solfuro in una soluzione acida di solfato di cadmio che in condizioni ordinarie precipita abbondantemente. Abbiamo pure trovato che facendo prima avvenire la precipitazione e quindi facendo gorgogliare a lungo attraverso la soluzione una corrente di aria il solfuro formatosi si ridiscioglie completamente; per togliere ogni dubbio che ciò fosse dovuto ad ossidazione sostituimmo la corrente d'aria con una d'idrogeno ed ottenemmo lo stesso risultato.

Anche su ciò ci riserviamo di eseguire esperienze quantitative che ci si presentano promettenti di interessanti risultati.

Chimica. — *Nuovo metodo per determinare il carbonio e l'idrogeno nelle sostanze organiche a mezzo dell'incandescenza elettrica.* Nota di Oreste Carrasco e Giuseppe Plancher, presentata dal Socio G. Ciamician.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Geologia. — *Sull'Eocene di Chiaromonte-Gulfi in provincia di Siracusa.* Nota del dott. Giuseppe Checchia-Rispoli, presentata dal Corrispondente G. Di-Stefano.

Or non è molto il dott. E Ragusa ha fatto un importante rinvenimento di calcari nummulitici *in posto* al piede della montagna di Chiaromonte-Gulfi, lungo il corso del torrente Corvo, poco distante dal confine tra la provincia di Catania e quella di Siracusa [1]. Abbiamo creduto non privo di un certo interesse l'esame di detti calcari, donati dal Ragusa al prof. Giovanni Di-Stefano, per precisare definitivamente su dati paleontologici l'età della parte inferiore della serie calcarea di Chiaromonte.

I varî frammenti di roccia, che ho avuto in esame, sono costituiti di calcare marnoso, compatto e duro, di color bianco-giallastro, con noduli di

[1] Ragusa E., *Struttura e tettonica dei calcari di Modica.* (Atti Acc. Gioenia di Sc. Nat. in Catania, serie IV, vol. XVI), 1903, Catania.

selce rosso-scura. Il materiale paleontologico, che ho potuto isolare, per quanto non fosse molto abbondante, tuttavia è di una eccellentissima conservazione ed è costituito in massima parte di ottimi esemplari, talora silicizzati, di *Nummulites perforata* d'Orb. e *Numm. lucasana* Defr., oltre ad esemplari di *Numm. Guettardi* d'Arch., *Assilina spira* di Roissy sp., *Ass. subspira* de la Harpe, *Orthophragmina Pratti* Mich. sp., ed *Orth. dispansa* de Sow. sp.

L'abbondanza della *Nummulites perforata* e *lucasana*, che in Sicilia generalmente occupano un livello corrispondente a quello medio dell'Eocene del bacino mediterraneo e la mancanza di altri dati paleontologici caratteristici, ci inducono a considerare la formazione in esame, per riferirci solo alla Sicilia, come contemporanea di quella del monte S. Calogero presso Sciacca, del Balzo del Gatto presso Monreale, dei dintorni di Corleone, della base di monte Pellegrino, di Taormina (conglomerato di ciottoli cristallini), ecc., corrispondente cioè all' Eocene medio, caratterizzato per lo più nell' Isola da calcari a grandi nummuliti ed assiline, i quali calcari rappresentano il piano eocenico più basso che finora si conosca in Sicilia.

Nel territorio siracusano, come è noto, l' Eocene finora veniva indicato con sicurezza solamente in due località, lungo cioè il versante che fiancheggia la strada tra Siracusa ed Augusta e nel lembo mummulitico dei dintorni di Pachino: questa ultima formazione non si deve confondere col calcare ricco di orbitoidi del Cretaceo, del quale si sono occupati parecchi autori ([1]). Qualche indicazione sull'esistenza di altre formazioni eoceniche nella regione siracusana è ancora basata sull'analogia litologica di esse con quelle eoceniche ben determinate dell' Isola. Però dopo questo rinvenimento e se le ricerche saranno ancora continuate, non sarà improbabile che nel siracusano si debbano riferire all' Eocene parte della formazione riportata ora al Miocene, come pure la potente serie calcarea di Valle del Dirillo tra Licodia e Monterosso, compresa tra il Neocomiano a belemniti piatte ed il Miocene e di cui non è ancor definita l'età geologica.

([1]) Gemmellaro G. G., *Sopra varie conchiglie fossili del Cretaceo superiore e nummulitico di Pachino.* (Atti Acc. Gioen. di Sc. Nat. in Catania, serie II, vol. XVI), 1859, Catania; Baldacci L. *Descrizione geologica dell' Isola di Sicilia*, 1886, Roma; Checchia-Rispoli G., *I Crostacei dell' Eocene dei dintorni di Monreale in prov. di Palermo.* Appendice; *Su di una nuova specie di Hepatiscus dell' Eocene di Pachino.* (Giorn. Sc. Natur. ed Econ. di Palermo, vol. XXV), 1905.

Fisiologia. — *Ricerche sulla respirazione dei pesci.* Nota [1] del dott. G. van Rynberk [2], presentata dal Socio L. Luciani.

Il chimismo respiratorio.

Che i pesci nell'acqua respirano aria, è stato per primo dimostrato sperimentalmente da R. Boyle (1670): che essi viziano l'aria come gli altri animali « cedendovi il flogiston » fu stabilito da Priestley (1777). Sylvestre (1791) dimostrò che alcuni pesci possono vivere nell'acqua bollita, purchè sia loro possibile di respirare aria alla superficie del liquido, chè se s'impedisce, muoiono. H. Davy (1799) aggiunse a queste cognizioni un'altra: che i pesci sottraggano l'ossigeno all'aria contenuto nell'acqua e che non scompongono questa nelle loro branchie. Spallanzani (1803), l'*omnis homo* dello studio dei fenomeni vitali nella fine del secolo XVIII, aggiunse che essi espirano CO^2, e lo dimostrò facendoli respirare nell'acqua di calce, ove si forma per opera dei loro scambi respiratorii, un precipitato di carbonato di calcio. Stabilì anche l'esistenza, nei pesci, della respirazione cutanea.

Stabilite in tal modo le condizioni elementari della natura chimica della respirazione, era possibile procedere a ricerche particolari. Aprirono l'êra delle ricerche quantitative degli scambii gazosi dei pesci, Provençal e Humboldt (1809). Questi estraevano i gaz dall'acqua della Seine, pura e ne stabilivano il contenuto in O, N e CO^2. Poi sottoponevano alla stessa analisi l'acqua nella quale dei pesci avevano respirato per un certo tempo. I risultati della ricerca furono, che quando si lasciavano dei pesci respirare in una quantità d'acqua limitata finchè erano ridotti in fin di vita, l'O era assorbito in quasi totalità; il CO^2 restituito era sempre in quantità inferiore al volume d'O assorbito nel rapporto seguente: $\frac{CO^2}{O} = 0{,}80$. In quanto all'N, delle quantità notevoli si solevano trovare sottratte all'acqua. Dalla descrizione del metodo, e dalle cifre assolute date da Provençal e Humboldt apparisce subito che le loro ricerche contenevano due errori: l'uno di questi era inerente ai metodi, a quel tempo poco perfetti, d'estrarre i gas dell'acqua. L'altro era un errore fisiologico: lasciando gli animali respirare in poca acqua fino al loro punto di morte, si faceva evidentemente uno sperimento non sugli scambii

[1] Una prima Nota comparve nei Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali, vol. XIV, 2° sem. fasc. 9°, pag. 443 seduta del 5 novembre 1905.

[2] Dall'Istituto di Fisiologia della R. Università di Roma. Lavoro eseguito nella sezione di fisiologia della Stazione Zoologica di Napoli durante l'estate 1905.

respiratorii normali, ma su quelli asfittici. In questo rapporto Morren (1845) poco dopo osservò di quanta importanza per la vita normale dei pesci sia la costanza della quantità d'ossigeno disciolta nell'acqua e dimostrò che brusche variazioni possono portare rapidamente alla morte degli animali. Di questo fattore non tenne conto nemmeno Gréhant (1869) che ripetendo le ricerche di Provençal e Humboldt si servì della pompa a mercurio per l'estrazione dei gaz, valendosi così di metodi fisici perfezionati. Ma anche egli sperimentò su animali in condizioni asfittiche. I risultati da lui ottenuti furono che l'O dell'acqua al termine dell'esperienza era sempre quasi tutto assorbito, mentre trovò una quantità di CO^2 maggiore di quella dell'O assorbito, d'onde $\frac{CO^2}{O} > 1$. Per quel che riguarda l'azoto, Gréhant lo trovò ora assorbito, ora esalato in minime quantità. Un altro autore, anch'esso Francese [1], Quinquaud (1873), si è principalmente occupato delle vicende dell'ossigeno nella respirazione dei pesci. Egli ha trovato che la quantità d'O assorbita dai pesci da una quantità fissa d'acqua, è proporzionata all'unità di tempo; che la resistenza all'asfissia è maggiore nei pesci adulti che nei neonati. Confermò che la respirazione cutanea dei pesci esiste, ma vide che è poco rilevante.

Jolyet et Regnard nel 1877 ripresero le ricerche di Provençal e Humboldt, e cercando d'evitare l'errore fisiologico nel quale erano caduti questi e Gréhant, idearono un apparecchio ingegnoso per effettuarvi le ricerche sugli scambi respiratori degli animali acquatici. Ma essi esagerarono forse nel senso opposto, chè studiando di mantenere durante gli sperimenti condizioni d'ambiente normali, facevano circolare dell'aria nell'acqua ove si trovavano gli animali esaminati. In tal modo creavano, secondo ogni apparenza, un ambiente iperossigenato in confronto a quello abituale. E giusto riconoscere però che, in quanto ai metodi fisici, eudiometrici, da essi seguiti, si valsero della tecnica più perfezionata della loro epoca. In conclusione, i risultati più importanti cui giunsero Jolyet e Regnard sono i seguenti: L'attività respiratoria dei pesci è piuttosto esigua e la capacità respiratoria del loro sangue poco rilevante. L'anidride carbonica esalata non supera mai in ossigeno, l'ossigeno assorbito: $\frac{CO^2}{O} < 1$. La temperatura ha grande influenza sugli scambii respiratorii: aumentando gradualmente la temperatura dell'ambiente da 2° a 30°, le quantità d'ossigeno assorbite nel medesimo tempo, crescono da 1 a 10. In quanto all'azoto ha luogo ora un riassorbimento, ora una esalazione.

Dopo Jolyet e Regnard poche ricerche estese sono state eseguite. Couvreur e Bataillon (1889) intrapresero a studiare le condizioni fisiche della

[1] Gli autori tedeschi, in questo periodo: Ermann (1808), Bischof (1818), Baumert (1853) si sono quasi esclusivamente occupati degli scambii respiratorii intestinali del *Cobitis fossilis*, sui quali non posso qui dilungarmi.

respirazione acquatica, specialmente in riguardo alla pressione. Negli scompartimenti d'un dializzatore ponevano da un lato acqua, dall'altro sangue e trovarono che gli scambii gazosi tra i due liquidi sono favoriti da un aumento di pressione, cui avevano ideato sottoporre l'apparecchio.

Duncan e Hoppe Seyler (1893) studiarono di quanto si può diminuire la procentuale d'ossigeno disciolto nell'acqua, senza che si manifestino disturbi notevoli nella respirazione e nelle condizioni generali dei pesci. A questo punto è opportuno notare che essi, come quasi tutti gli autori precedenti, lavorarono sui pesci ossei, per i quali certo non è del tutto valida l'osservazione di Bethe, fatta sui pescicani, i quali possono restare per quasi un ora tranquilli nell'acqua priva d'aria. Su questa questione tornerò poi nella parte sperimentale della presente comunicazione. Qui mi limito a riferire che Duncan e Hoppe-Seyler trovarono che, dei pesci usati, esemplari di *Tinca vulgaris,* si trovarono bene in parecchi esperimenti, protratti per un tempo variante da 5-20 ore, in un'acqua contenente in media 3-4 cmc. d'ossigeno, mentre la quantità normale contenuta nell'acqua alla temperatura dello sperimento (10°-13° C) è di circa 7 cmc. Le trote invece si mostrarono fortemente dispnoiche in acqua contenente a 7,5° in media 0,8-1,7 cmc. d'ossigeno (quantità normale 8,09 cmc.). Gli sperimenti durarono rispettivamente 1,5, 2, $2^1/_4$ ed $1\ ^1/_2$ ora. — Finalmente le tinche, tenute per molte ore ($14\ ^1/_2$, 19, $11\ ^3/_4$, 20, 4, 14) in acqua contenente in media 0-0,7 cmc. d'ossigeno, a temperatura variabile da 5,8° a 13°, mostrarono dipnea fortissima : respiravano rapidissimamente col muso alla superficie, ed al termine di due sperimenti giacevano come morti sur un fianco. — Da questi sperimenti appare da una parte, che la mancanza d'ossigeno determina certamente dispnea nei pesci ossei, e dall'altra che però tra essi alcuni, come le tinche, resistono per lungo tempo in acqua contenente un minimo d'ossigeno.

Vernon (1895) determinò l'attività respiratoria di molti invertebrati marini ed anche d'alcuni pesci, calcolando i decimi di milligrammo d'ossigeno assorbiti rispettivamente per chilogramma d'animale in un ora, alla temperatura di 16° C. Trovò valori assai diversi per le varie specie d'animali sperimentati. Ponendo come 1 l'attività respiratoria della Salpa, quella dell'*Amphioxus* = 18 e quella dei pesci teleostei = 48 (*Heliases chromis*) e 60 (*Serranus scriba*). Inoltre Vernon determinò l' incremento subìto dall'attività respiratoria quando la temperatura s'innalza da 10° C a 24° C. Questo incremento trovò essere relativamente piccolo nei pesci, più grande invece negli animali pelagici trasparenti (*Beroe, Cestum Veneris*, *Medusa*, *Salpa* ecc.).

Rimangono da ricordarsi le brevi comunicazioni di altri due autori francesi. Dissard (1894) presentò alla Société de Biologie, un suo apparecchio per determinare gli scambi gazosi degli animali acquatici e che nelle intenzioni dell'autore dovrebbe eliminare i difetti di metodo lamentati per le ricerche di Provençal e Humboldt e per quelle di Jolyet e Regnard. L'apparecchio

consta d'un cilindro pieno d'acqua avente due rubinetti ed un tubo contenente uno stantuffo. Aprendo alternativamente i rubinetti e facendo agire lo stantuffo ora nell'uno ora nell'altro senso, questa disposizione permette d'introdurre e far uscire dal recipiente, delle quantità d'acqua esattamente misurabili.

Pieri (1896) sperimentando coll'*Ammodytes tobianus* ha visto che questo pesce, posto in una quantità d'acqua limitata, esaurisce tutto l'ossigeno contenutovi al principio, se l'acqua era poco aerata; invece non lo consuma tutto, se l'acqua era ricca d'ossigeno. Osservò poi che esiste notevole resistenza all'asfissia, la quale non sopravviene mai istantaneamente. Inoltre stabilisce che l'*Ammodytes* resiste a forti quantità di CO^2 nell'acqua. Pieri ne conclude che per l'animale, la permanenza in una quantità d'acqua esigua è letale, non per l'eccesso d'anidride carbonica, ma per la mancanza d'ossigeno.

Knauthe (1898) dimostrò che un'altra causa d'errore nelle ricerche sulla respirazione dei pesci è data dalle feci e dai residui alimentari lasciati negli apparecchi ove si eseguiscono gli sperimenti, i processi putrefattivi di quelle sostanze assorbono notevoli quantità d'O e producono CO^2, venendo a falsare così i risultati delle analisi degli scambi respiratorii. K. perciò consiglia di far digiunare gli animali alcuni giorni prima dello sperimento.

Zuntz (1901) presentò alla Società Berlinese di Fisiologia un suo nuovo e complicatissimo apparecchio per studiare gli scambii gazosi degli animali acquatici. Come risultati preliminari di ricerche eseguite sui ciprini egli comunicò che l'intensità degli scambii respiratorii cresce col crescere della temperatura, come già dimostrarono Jolyet e Regnard, e colla presa degli alimenti durante il periodo digestivo. L'accrescimento è massimo coi cibi proteici. L'intensità respiratoria è proporzionale non al peso, ma alla superficie del corpo: è dunque relativamente maggiore nei pesci piccoli che nei grandi.

Ho esaurito la rapida analisi dei contributi che formano le conoscenze attuali sulla respirazione dei pesci. In una terza Nota riferirò delle mie ricerche personali.

Bibliografia sul Chimismo respiratorio dei pesci.

1. 1670. R. Boyle, *New pneumatical experiments about respiration.* Philosophical Transactions, 1670, pp. 2011, 2035.
2. 1791. Sylvestre, *Mémoire sur la respiration des Poissons.* Bulletin de la Société philomatique à Paris, T. I, pag. 17.
3. 1799. H. Davy, *Contribution in physical and medical Knowledge by heddoes.* 1799.
4. 1803. Spallanzani, *Memorie sulla respirazione.* Op. post., Milano, 1803.
5. 1809. Provençal et Humboldt, *Recherches sur la respiration des poissons.* Mémoires de physique et de chimie de la Société d'Arcueil, 1809.
6. 1845. Morren, *Sur les variations d'oxygène dissous dans l'eau, considérées comme pouvant amener rapidement la mort des poissons.* Comptes rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences à Paris, T. XXI, 1er sem., 1845, n.° 4. Séance du Lundi 27 Janv., pp. 252-254.

7. 1869. N. Gréhant, *Recherches physiologiques sur la respiration des poissons.* Bibliothèque de l'École des hautes études. Section des Sciences Naturelles, 1869, pp. 299-310.
8. 1873. Quinquaud, *Expériences relatives à la respiration des poissons.* Comptes rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences à Paris, T. XXVI, 1er sem. 1873, n. 16, Séance du Lundi 5 Mai, pp. 1041-1145.
9. 1876. F. Jolyet et G. Regnard, *Sur une nouvelle méthode pour l'étude des animaux aquatiques.* Comptes rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences à Paris, T. 82, 1er sem. 1876, n.° 18, séance du Lundi 1 Mai, pp. 1060-1063.
10. 1877. F. Jolyet et P. Regnard. *Recherches sur la respiration des animaux aquatiques.* Archives de physiologie normale et pathologique (Brown Séquard, Charcot, Vulpian), 2e série, T. 4, Année 9, 1877 : I, pp. 42-62; II, pp. 584-633.
11. 1886. N. Gréhant, *Nouvel appareil pour l'étude de la respiration des animaux et des végétaux aquatiques.* Comptes rendus hebdomadaires des Séances et Mémoires de la Société de Biologie à Paris. 8me série T. I. (TXXXVIII), Année 1886, séance du 7 Août, pp. 421-424.
12. 1889. E. Couvreur et E. Bataillon, *Conditions physiques de la respiration aquatique.* Comptes rendus hebdomadaires des Séances et Mémoires de la Société de Biologie à Paris. 9me série, T. I (T. 41), Année 1889, Séance du 26 Oct., pp. 607-608.
13. 1893. C. Duncan und J. Hoppe-Seyler, *Beiträge zur Kenntniss der Respiration der Fische.* Zeitschrift für physiologische chemie (Hoppe-Seyler), Bd. XVII, 1893, h. 2-3 S. 165-182.
14. 1894. A. Dissard, *Nouvel appareil destiné à mesurer les échanges respiratoires dans l'habitat aquatique.* Comptes rendus des Séances et Mémoires de la Société de Biologie à Paris, Série 10, T. I (T. XLVI), Année 1894, Séance du 21 Avril, pp. 316-317.
15. 1895. H. M. Vernon, *The respiratory Exchange of the lower Marine Invertebrates.* Journal of Physiology (Foster e Langley), vol. XIX, 1895-96, n° 1-2, 30 Dec. 1895, pp. 18-70.
16. 1896. J. B. Pieri, *Recherches physiologiques sur la respiration des poissons* (*Ammolytes Tobianus*). Comptes rendus des Séances de l'Académie des Sciences à Paris, T. 122, 1er sem. 1896, n.° 5, Séance du Lundi 3 Février, pp. 252-254.
17. 1898. K. Knauthe, *Zur Kenntniss des Stoffwechsels der Fische.* Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere. (Pflüger) Bd. 73, h. 10, S. 490-501.
18. 1901. N. Zuntz, *Ein Respirationsapparat für Wassertiere.* Verhandlungen der Berliner physiologischen Gesellschaft. XIII Sitzung am 24 Mai 1901, (in: Archiv für Anatomie und Physiologie (His e Braune). Phys. Abt. Jahrgang 1901, S. 543-551.

Parassitologia. — *Un nuovo interessantissimo caso di germinogonia (poliembrionia specifica) in un Imenottero parassita endofago con particolare destino dei globuli polari e dimorfismo larvale.* Nota di Filippo Silvestri, presentata dal Socio B. Grassi.

Fra gli studii sulla biologia degli Imenotteri parassiti, che ho da tempo intrapresi, ho potuto ormai condurne a termine uno su quella del *Litomastix truncatellus* Dalm. (*Encyrtidae*), e siccome nello sviluppo di questa specie ho trovato processi affatto peculiari, che a me sembrano di grandissimo in-

teresse non solo per la biologia speciale degli Imenotteri parassiti, ma anche per la biologia generale, credo opportuno esporre qui in forma succinta e preliminare ciò che io ho osservato e che tra breve sarà esposto con maggior larghezza e corredo di illustrazioni in altro periodico.

Uovo ovarico a completo sviluppo.

L'uovo ovarico a completo sviluppo ha la forma di fiasco e misura di regola μ. 150 nel diametro maggiore e μ. 40 nel minore. L'ooplasma è quasi omogeneamente e finamente granuloso ed è circondato da una sottilissima membrana vitellina e da un molto sottile chorion, che all'apice del collo presenta un micropilo. La vescicola germinativa ha perduto la membrana e degli elementi costituenti il suo contenuto la cromatina ed il nucleolo si separano del tutto fra di loro, disponendosi la prima sotto forma di una piccola massa a contorno rettangolare di μ 4×2 e solcata nel mezzo, nel collo dell'uovo, ed il secondo sferico, di μ 7 di diametro, nel terzo posteriore della parte allargata. In questo Imenottero si ha cioè una condizione di cose rispetto alla separazione fra di loro della cromatina e del nucleolo identica a quella notata dagli Autori per i Myzostomi, alcune Meduse, Hirudinei, Molluschi, ecc.

Deposizione dell'uovo.

L'uovo viene deposto dal *Litomastix truncatellus* da me studiato nell'uovo della *Plusia gamma* allo stadio sopra descritto di ovocite di 1° ordine e può essere fecondato o partenogenetico e non solo nel caso, in cui la ♀ non si sia accoppiata col ♂, ma anche quando essa ha il ricettacolo seminale già riempito di sperma. Pertanto è necessario trattare separatamente dello sviluppo delle uova partenogenetiche e fecondate.

Maturazione dell'uovo.

Uova partenogenetiche. — Il nucleolo dell'uovo durante il processo di maturazione dell'uovo stesso conserva la sua forma e posizione nella parte posteriore dell'uovo, perciò di esso per tale periodo di sviluppo dopo questa osservazione non ho altro da notare.

Pochi minuti dopo la deposizione la cromatina del nucleo, che era disposta in una piccola massa a contorno rettangolare con un evidente solco mediano, si scinde nei suoi cromosomi e a circa 15 minuti dalla deposizione forma il primo fuso di maturazione, che si presenta tronco alle due estremità.

A divisione completa del nucleo dell'ovocite di 1° ordine, si ha un globulo polare più o meno avvicinato alla periferia della parte anteriore dell'uovo ed il nucleo dell'ovocite di 2° ordine poco da esso discosto.

Primo globulo polare e nucleo dell'ovocite di 2° ordine passano subito ciascuno ad altro stadio di divisione, così dal primo globulo polare si hanno due nuclei primo e terzo polari, dall'ovocite di 2° ordine il 2° globulo polare ed il pronucleo femminile. A causa della piccolezza degli elementi, non mi è stato possibile fino ad ora contare con sicurezza i cromosomi e stabilire se in questa specie esiste un raddoppiamento di essi nella prima divisione dalla quale deriva il 1° globulo polare ed il nucleo dell'ovocite di 2° ordine.

I tre nuclei polari restano nella parte anteriore dell'uovo poco discosti fra di loro, mentre il pronucleo femminile procede posteriormente verso il nucleolo e nelle vicinanze di questo si ricostituisce in nucleo completo sferico con membrana e reticolo cromatico.

Uova fecondate. — In queste uova il processo di maturazione è identico a quello delle uova partenogenetiche.

Fecondazione.

Lo spermatozoo penetrato nell'uovo si dirige posteriormente verso il nucleolo e dopo la consueta rotazione nelle vicinanze di questo, si decompone in pronucleo maschile sferico con membrana e reticolo cromatico identicamente al pronucleo femminile.

Ambedue i pronuclei si avvicinano, si toccano e si fondono formando così il primo nucleo di segmentazione.

Segmentazione dell'uovo.

Da questo stadio lo sviluppo dell'uovo partenogenetico e di quello fecondato è identico, perciò quanto espongo in appresso si riferisce all'uno e all'altro.

Il primo nucleo di segmentazione sia derivato dal pronucleo femminile, o dall'unione di questo con quello maschile si trova sempre nella parte posteriore dell'uovo e a circa un'ora dalla deposizione dell'uovo si trova allo stadio di profasi. Il primo fuso di segmentazione ha estremi acuti quindi fornito di centrosoma, quantunque non sia stato da me fino ad ora osservato con i mezzi di fissazione e colorazione usati, ed è disposto con l'asse maggiore normale all'asse longitudinale dell'uovo. Con la prima divisione di segmentazione, il cui solco coincide con l'asse longitudinale dell'uovo si ottengono due cellule, nella parte posteriore dell'uovo, cellule dapprima divise solo dal solco longitudinale, ma ben presto anche da un solco che le limita dall'ooplasma della parte anteriore dell'uovo, nel quale si trovano

i tre nuclei polari, così che l'uovo resta diviso quasi in tre parti uguali: due posteriori contenenti le prime due cellule di segmentazione ed una anteriore con i tre nuclei polari, che durante tale periodo dello sviluppo si sono fra di loro avvicinati e poi confusi insieme a formare un'unica massa di cromatina, un nucleo senza membrana e con i cromosomi condensati.

Abbiamo perciò in questo stadio diviso l'uovo in una porzione contenente un nucleo derivato dalla fusione dei due nuclei del 1° globulo polare e del nucleo del 2° globulo polare, ed una con le due cellule di segmentazione; chiamerò d'ora innanzi la prima regione polare e la seconda regione embrionale.

Sviluppo della regione embrionale. — Dalle prime due cellule di segmentazione sempre per mitosi tipiche e segmentazione uguale si ottengono 4, 8, 16, 32 etc. cellule, però debbo osservare che dopo la seconda mitosi di divisione con la quale si sono ottenute 4 cellule embrionali, la divisione di queste non avviene più contemporaneamente, poichè prima quella delle 4 cellule alle quali è passato intero il nucleolo dell'uovo e poi quelle, che derivano da tale cellula restano nello sviluppo in ritardo rispetto alle altre. Queste pure dopo lo stadio di 16 cellule non si dividono contemporaneamente fra di loro. Si giunge così circa alla 18ª ora dalla deposizione, in cui la regione embrionale risulta formata di oltre 160 cellule disposte in 2-3 piani, potendosi contare anche 74 cellule in un sol piano.

Sviluppo della regione polare. — Durante il periodo di sviluppo in cui si completa la 2ª divisione di segmentazione e si hanno 4 cellule embrionali, la massa cromatica polare si costituisce in nucleo completo con membrana e reticolo distintissimi e passa in profasi, metafasi etc. contemporaneamente alle tre cellule embrionali, che sono sprovviste di nucleolo. L'ooplasma polare resta indiviso anche a divisione completa dei nuclei e tale rimane anche in seguito. Così allo stadio di 8 cellule embrionali corrisponde quello con due nuclei polari, a quello con 14 cellule embrionali, non essendosi ancora compiuta la divisione di quelle alle quali passò la sostanza nucleolare, il polare con 4 nuclei. Però in seguito la divisione dei nuclei polari avviene più celeremente di quella delle cellule embrionali e verso la 14ª ora dalla deposizione dell'uovo l'ooplasma polare è ripieno di nuclei.

A partire dallo stadio con 16 cellule embrionali, l'ooplasma polare si avanza lateralmente intorno a tutta la regione embrionale fino a circondarla completamente in guisa di fascia, che presenta un ispessimento corrispondente all'apice anteriore della regione polare stessa.

Nucleolo dell'uovo. — Questo passa interamente conservando la propria forma e struttura alla 2ª cellula di segmentazione e da questa alla quarta. In tale stadio perde la forma sferica per espandersi ed addossarsi al nucleo diventando reniforme dapprima, poi quasi anulare. Con la divisione della 4ª cellula, che lo contiene, passa per metà a ciascuna delle cellule figlie

spandendosi per tutto il protoplasma sotto forma di grossi granuli e così di seguito. Ho potuto rilevare la sua presenza fino allo stadio di 16 cellule embrionali per la maggiore colorabilità, che presenta il protoplasma delle 4 cellule, che l'hanno ereditato.

Sviluppo della regione embrionale dalla 15ª ora alla 40ª.

Dopo la 15ª ora dalla deposizione continuando la moltiplicazione delle cellule embrionali si comincia a constatare verso la regione polare dell'uovo un accrescimento particolare di esse, con presenza di cellule un poco maggiori di quelle, che si trovano nella parte posteriore della regione embrionale. Col moltiplicarsi delle cellule presso la regione polare la massa embrionale cresce nel diametro maggiore, che è il longitudinale e vengono a distinguersi nella regione embrionale a poco a poco fino ad essere separate fra di loro per mezzo di un evidente solco due parti: una anteriore addossata alla regione polare ed una posteriore, la prima di esse formata di cellule di due sorta per grandezza e diversa tingibilità con le varie sostanze coloranti, denomino parte germinigena e la seconda costituita di cellule fra di loro quasi uguali, parte monembrionale. Queste due parti sempre per moltiplicazione indiretta delle cellule, che le compongono, continuano a crescere l'una in senso opposto all'altra, mentre va riducendosi la zona di contatto fra di loro quasi strozzata dalla membrana, che circonda ambedue le parti e che è derivata dalla regione polare dell'uovo.

A questo stadio la parte germinigena oltre alla membrana nucleata che la circonda e che è comune alla parte monembrionale, è costituita di piccole cellule a protoplasma molto granuloso e fortemente tingibile in modo vario distribuite e da cellule un poco maggiori di quelle, a protoplasma meno tingibile, situate pure in modo vario tra le cellule piccole. La parte monembrionale è ancora costituita da cellule fra di loro pressochè uguali.

Avanzando lo sviluppo, la parte germinigena cresce più rapidamente della monembrionale e ora soltanto nel senso longitudinale ora invece anche nel modo più vario in altre direzioni in modo da apparire o come una massa più o meno cilindrica o diversamente bernocculata attaccata alla parte monembrionale che ha dimensioni minori e che si conserva di forma ellittica o sferica. La parte germinigena a tale stadio si separa del tutto dalla monembrionale e crescendo rapidamente di numero le cellule, che la compongono, comincia a presentare strozzamenti fra di loro più o meno avvicinati, che accentuandosi finiscono per dividerla in tante parti secondarie le quali verso la 40ª ora dalla deposizione possono raggiungere il numero di circa venti. Tali parti minori secondarie non si allontanano fra di loro, ma restano in parte a contatto in parte separate da cellule adipose dell'embrione ospitatore, formando così un insieme di parti germinigene secondarie, fra di loro

alquanto diverse per dimensioni e per struttura, distinguibili in due sorta, le une che chiamerò masse monembrionali secondarie, poche in numero, costituite di una membrana di rivestimento nucleata e di cellule tutte a protoplasma granuloso e molto tingibile, le altre che sono la maggior parte delle masse germinigene secondarie formate di una membrana di rivestimento nucleata, di una o poche cellule centrali a protoplasma poco tingibile e da uno strato di cellule circondanti le centrali e di queste più piccole e a protoplasma granuloso molto tingibile; le prime si trasformeranno direttamente in embrioni di larve asessuate, le altre invece daranno origine ancora ad altre masse germinigene. Mentre la parte germinigena della massa embrionale si accresce e si divide in masse germinigene secondarie, la parte monembrionale continua pure il suo accrescimento e dà direttamente origine ad un embrione di larva asessuata.

Sviluppo del Litomastix nel corpo della larva ospite.

L'uovo viene dal *Litomastix* deposto nell'uovo di *Plusia* a qualsiasi stadio di sviluppo quest'ultimo si trovi; perciò, siccome lo sviluppo della *Plusia gamma* stessa nell'uovo avviene di estate nello spazio di circa 70 ore, quando la larva di Plusia sguscia dall'uovo, il suo parassita può trovarsi ad uno stadio di sviluppo un poco più avanzato di quello sopra descritto, ma per lo più a tale stadio e nelle regioni più svariate del corpo.

Nella larva neonata fino a quella di circa 4 giorni dalla nascita le masse germinigene secondarie propriamente dette continuano ad aumentare di numero di mano in mano che i loro elementi si moltiplicano e le masse monembrionali procedono innanzi nella formazione ciascuna di un embrione di larva asessuata, mentre la parte monembrionale primitiva già al 4° giorno della deposizione dell'uovo ha formato una larva asessuata con tutti i suoi organi ben distinti, ma ancora chiusa negli involucri embrionali.

Tutto il complesso delle masse germinigene secondarie propriamente dette e monembrionali si trova in mezzo a tessuto adiposo della larva ospitatrice e vi resta fino a tanto che accresciutosi di molto, il tessuto adiposo della larva della regione, in cui esso trovasi, non può più contenerlo. A tale periodo di sviluppo, che accade verso il 4° o 5° giorno di vita della larva ospitatrice, il complesso delle masse germinigene si vede sfasciarsi e le varie masse di grandezza variabile divenire libere l'una dall'altra nella cavità del corpo. Ivi si spargono col plasma sanguigno nelle più svariate regioni del corpo e si addossano al tessuto adiposo specie presso i principali rami tracheali e col crescere del tessuto adiposo stesso vengono da esse circondate, mentre continuano la maggior parte di esse a moltiplicarsi nei loro elementi e formare germi simili in numero, che non si può facilmente stabilire, ma che per molti sembra non essere maggiore di 2 a 4. Nel 7° od 8° giorno

della vita della larva ospitatrice cessa la moltiplicaziove dei germi, che invece cominciano a svilupparsi ciascuno per formare un embrione, da cui avrà origine una larva sessuata.

Della organogenesi della larva asessuata e di quella sessuata parlerò nella Memoria in esteso; qui voglio soltanto notare che la larva asessuata è stata così da me chiamata perchè non presenta accenni di organi genitali e che gli embrioni di ambedue dette larve, come esse stesse finchè non diventano libere, sono circondati da due involucri, dei quali l'esterno deriva dalla membrana nucleata che circondava tutta la parte germinigena e perciò dall'ooplasma polare e l'interno dallo strato periferico delle cellule di ciascun germe.

Le larve asessuate diventano libere soltanto nell'ultimo periodo della loro vita, cioè quando la larva parassitizzata si tesse il bozzolo verso il 15° giorno dalla sua nascita ed esse completamente sviluppate entrano in azione come individui assalitori e dilaniatori degli organi della larva ospitatrice. Le larve sessuali pure diventano libere contemporaneamente alle larve asessuate ma per ben altro fine, cioè per ingerire tutta la sostanza che costituiva le parti molli del corpo della larva parassitizzata e prepararsi poi ciascuna in una specie di pupario a trasformassi in adulto.

Struttura e funzione della larva asessuata.

La larva asessuata completamente sviluppata misura in lunghezza millimetri 1,40-1,80 e in larghezza millimetri 0,12-0,14. È di forma cilindrica per la maggior parte del corpo, che è assottigliato, conico soltanto posteriormente. Tutto il suo corpo è rivestito di cuticola sottile ma resistente, provvisto di robusta muscolatura, che gli permette eseguire vivaci movimenti serpentiniformi. Il capo ha una piccola apertura boccale entro cui sono due forti mandibole foggiate ad uncino. L'intestino termina nella parte posteriore del corpo poco innanzi l'estremità del corpo stesso. L'intestino posteriore non comunica con il medio ed è sfornito di tubi malpighiani. Alla base delle mandibole sboccano due ghiandole cefaliche (od anteriori) che si estendono posteriormente fino all'8° segmento del corpo. Questa larva è sprovvista di organi genitali, di sistema circolatorio e respiratorio. Il tessuto adiposo è rappresentato da cellule raggruppate specialmente verso la parte posteriore del corpo. Questa larva è destinata, come credo ed ho sopra detto, ad assalire e dilaniare gli organi interni della larva parassitizzata, facilitare cioè il disfacimento di tali organi che saranno usufruiti dalle larve sessuate.

Io non ho potuto ancora osservare sezioni di larve parassitizzate in cui appaia evidente quanto affermo, ma essendo certo che tali larve non si trasformano e che vanno tutte distrutte, la spiegazione più naturale mi sembra quella che io ho messo innanzi. Per me insomma nel maraviglioso sviluppo

di questo Imenottero parassita endofago, insieme al grande perfezionamento rispetto al parassitismo della specie raggiunto con la formazione di un migliaio di individui da un solo uovo, si è ottenuto anche un dimorfismo larvale paragonabile al polimorfismo degli animali sociali.

Larva sessuata.

Questa larva non differisce per la sua struttura da quelle di altri Imenotteri parassiti. Quando la larva ospitatrice comincia a tessere il bozzolo, essa misura in lunghezza millimetri 1,60-1,80 ed in larghezza millim. 0,40. È rivestita da una sottile cuticola, fornita di apparecchio respiratorio, circolatorio, genitale, intestino, con due tubi malpighiani. Apparato boccale provvisto di due mandibole leggermente curvate, un poco più corte e robuste che quelle della larva asessuata, e fra di loro più distanti che quelle.

Numero delle larve sessuate ed asessuate in una larva di Plusia.

In una larva di Plusia essendo possibile lo sviluppo di un uovo di *Litomastix* come quello di alcune uova (di quante non è ancora accertato), e siccome ciascun uovo dà origine ad un certo numero delle une e delle altre, così il loro numero varia in ragione diretta del numero delle uova di *Litomastix* deposte nell'uovo di *Plusia*.

Il numero delle larve sessuate corrisponde a quello degli adulti, che contati risultarono per varie larve di 1320, 1370, 1508, 1656, 1780, 2000, 2320, ma in media si può ritenere di 1000 a 2000. Le larve sessuate sono state da me contate in due larve: in una parassitizzata una sola volta ne riscontrai un centinaio; in un'altra, in cui le larve sessuate erano circa 1700, ne contai 220.

Da una larva parassitizzata una sola volta io ebbi 972 adulti e da altre tre 1053, 1068, 1121. Qualunque sia il numero delle larve di *Litomastix* contenute in una larva di *Plusia*, quelle non solo riempiono lo spazio lasciato vuoto dagli organi di Plusia da esse distrutti, ma distendono la cuticola larvale completamente nell'incrisalidare, dando aspetti svariatissimi nella forma all'involucro chitinoso, che già appartenne alla larva di Plusia.

Determinazione del sesso nel Litomastix.

Gli individui di *Litomastix*, che si sviluppano in una stessa larva appartengono per lo più tutti ad un sesso, ma in alcuni casi parte di essi sono di sesso maschile e parte di sesso femminile. Su 45 larve parassitizzate, 7 contenevano soltanto femmine, 35 soltanto maschi e 3 maschi e femmine.

Ho fatto degli esperimenti per verificare da quale fattore dipende in questo Imenottero la determinazione del sesso, ed ho potuto rilevare che da uova partenogenetiche si ottengono soltanto maschi; perciò la fecondazione è quella che determina il sesso femminile. Come si è visto nel paragrafo sulla maturazione, tanto le uova partenogenetiche che quelle fecondate emettono due globuli polari, in ambedue il primo si divide in due, e i tre nuclei così ottenuti si riuniscono insieme a formarne uno solo, che dà origine ai nuclei polari. In questo caso resta pertanto accertato che il pronucleo femminile da solo è capace di dare origine a individui di sesso maschile, e che esso coniugato col pronucleo maschile produce soltanto femmine.

Parassitologia. — *Due nuovi Flagellati parassiti.* Nota preliminare della dott. Anna Foà, presentata dal Socio B. Grassi.

Continuando lo studio dei Protozoi parassiti dei termitidi, di cui da tempo insieme col prof. Grassi mi occupo, ho esaminato alcuni termitidi, dei quali ancora non ho potuto determinare la specie, provenienti da Iquique (Chile), d'onde ci furono gentilmente inviati dal prof. De-Vescovi.

L'intestino posteriore di questi insetti conteneva una quantità enorme di Flagellati, molto diversi da quelli che vivono nei termitidi nostrali. Per i singolari caratteri che presentano, credo opportuno farne fin d'ora una descrizione succinta, riserbandomi di aggiungere ulteriori particolari in un lavoro più esteso.

Nei Flagellati contenuti nei termitidi di Iquique, da me osservati, si distinguono subito due forme, appartenenti a due diverse famiglie.

Gli individui della prima forma sono presso a poco ovali, con un polo più appuntito, l'altro più arrotondato, a volte però appaiono anche tondeggianti, oppure presentano invece dell'estremità più arrotondata, un'estremità allungata a guisa di coda. Le loro dimensioni sono relativamente considerevoli; in media la lunghezza è di 80 μ la larghezza massima corrispondente è di 50 μ, ma queste misure possono molto variare. Ve ne sono alcuni lunghi più di 90 μ, ed altri solo 40; la larghezza varia in proporzione.

Esaminati a fresco, in cloruro di sodio, se il materiale è stato convenientemente diluito, si vedono attraversare piuttosto rapidamente il campo del microscopio, e così si determina che l'estremità anteriore è costituita dal polo più acuto, il quale è rivestito da molti flagelli.

La superficie ricoperta dai flagelli costituisce come una sorta di calotta di dimensioni variabili, ma sempre più piccola della metà della superficie totale. Il resto del corpo dell'animale è nudo, però molto frequentemente vi si attaccano una quantità di microrganismi filiformi, che ritengo spirilli parassiti, simili a quelli che vivono nei termitidi nostrali.

Nell'animale vivente non si distingue nucleo; nell'interno del corpo si vedono i pezzetti di legno ingeriti, e a volte s' intravede un asse longitudinale.

Nei preparati fissati e coloriti appare invece una struttura complicata e mirabile, assai difficile ad interpretarsi, ma molto chiaramente visibile.

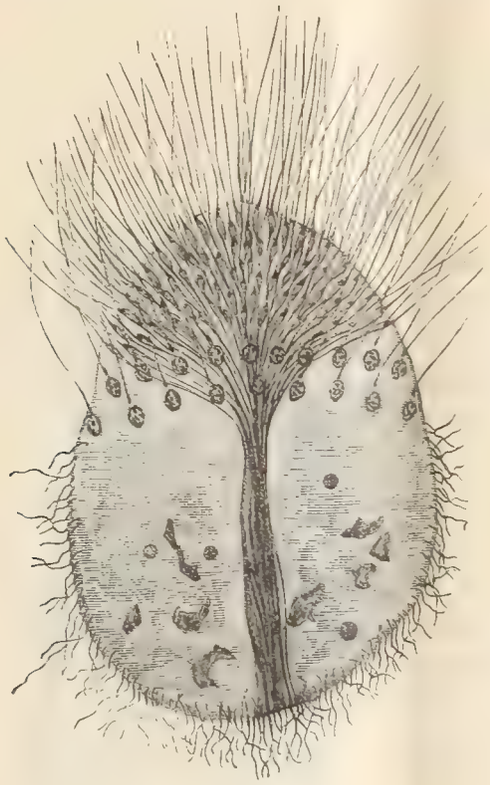


Fig. 1. — *Calonympha Grassii.*

Il Flagellato può considerarsi diviso trasversalmente in tre zone, che possono denominarsi: 1. zona dei granuli e dei flagelli; 2. zona dei nuclei, dei granuli e dei flagelli; 3. zona dell'alimento (fig. 1).

La zona dei granuli e dei flagelli comprende tutto il polo acuto. In essa si vedono moltissimi granuli i quali si colorano coll' ematossina ferrica e coll'emallume; questi granuli sono situati ad una piccola distanza dalla superficie. Ognuno di essi viene a trovarsi contenuto nella parte superiore di una piccola ampolla, o calice, di protoplasma ispessito. Lungo ogni ampolla scorre un sottilissimo filamento, che si prolunga al di sotto di essa, nell'interno del Protozoo (v. fig. 2). Tutti i filamenti, provenienti dalle varie ampolle si riuniscono lungo la parte assile del Flagellato, e formano una sorta di fascetto che, come si è detto, si poteva intravedere anche nell' animale vivente. Il fascetto dei filamenti termina di solito all'estremità posteriore del

corpo del Protozoo, ma a volte si presenta variamente incurvato. Nella parte superiore da ogni granulo si diparte un flagello che sporge libero fuori della superficie del corpo. Credo che il filamento ed il flagello formino un tutto continuo.

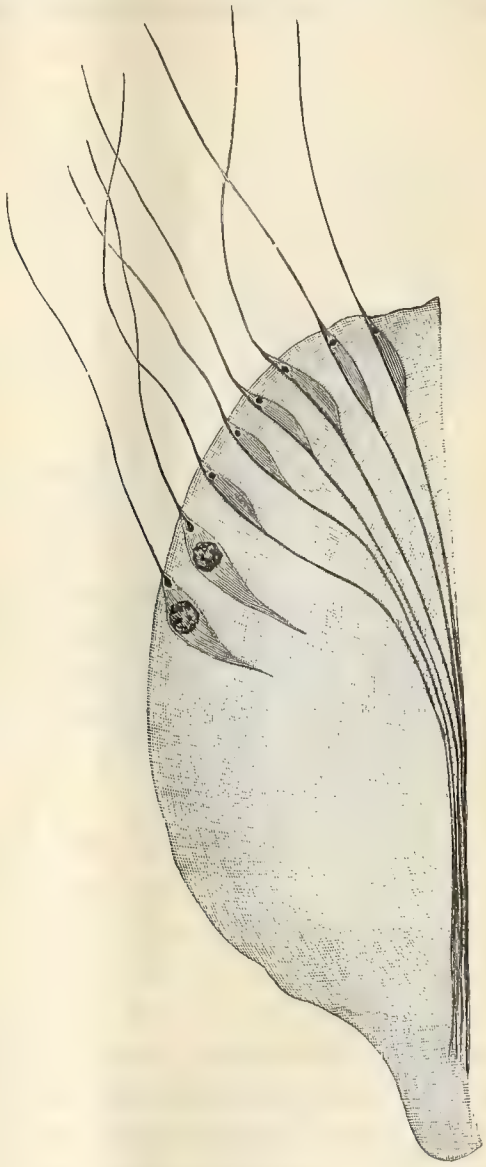


Fig. 2. — Una metà di *Calonympha Grassii* in sezione ottica (figura un po' schematizzata) (l'alimento è stato tralasciato).

Tutta questa struttura complicata, ripeto, sui preparati coloriti apparisce molto evidente.

Immediatamente al di sotto della zona ora descritta, si trova la zona dei nuclei, provvista anch'essa di flagelli e di granuli.

I nuclei sono di regola assai numerosi; il loro numero varia a seconda della grandezza dell'animale. A volte ne ho contati più di trenta, altre volte

meno di dieci. Questi nuclei sono piccoli, rotondi, situati non nella parte centrale del Protozoo, ma sempre ad una piccola distanza dalla superficie. Sono ravvicinati l'uno all'altro e disposti quasi sempre con ordine, in modo che nell'insieme possono dar l'idea di una collana di perle, di cui ciascuna perla sia rappresentata da un nucleo. Nelle forme più piccole la collana è di un sol giro, nelle più grandi si vedono spesso due giri ben distinti e a volte anche tre: in qualche caso non si distingue nei nuclei un ordine apparente.

La cromatina il più delle volte è disposta a granuli; ma si presenta anche in forma di bastoncelli. Se quest'ultima forma preluda, o no, ad una divisione, non posso per ora precisare.

La membrana nucleare è nettamente visibile.

Al di sopra di ciascun nucleo si trova (sempre?) uno dei granuli sopra descritti, con relativo flagello. Sembra a volte di distinguere anche attorno a qualche nucleo una sorta di calice di protoplasma ispessito, simile a quello che contiene i granuli, ma è molto difficile il determinare la cosa con precisione, come pure è difficile dire se dai nuclei si diparta o no un filamento diretto verso la parte assile del Protozoo.

Al di sotto dei nuclei, si trova nel protoplasma l'alimento solido ingerito; ogni traccia d'alimento manca nelle due zone superiori.

Quando, nel giugno scorso, vidi per la prima volta queste forme così complesse, ebbi il dubbio che potessero essere stadî di sviluppo, per questo ho atteso a pubblicarne la descrizione, per aver tempo di osservarle ulteriormente. Ora, esaminando dopo circa cinque mesi i termitidi viventi dal giugno nel nostro laboratorio e lasciati tutto questo tempo in perfetta tranquillità, ottengo lo stesso reperto; ritengo perciò di poter escludere che si tratti di esseri in via di sviluppo.

Per ora non mi occupo della posizione sistematica da assegnarsi a questo Flagellato. Propongo di chiamarlo *Calonympha Grassii.*

L'altro Flagellato vivente nei termitidi giunti da Iquique, ha forma allungata a pera. Le sue dimensioni sono variabili; in media si può calcolare una lunghezza di 40 μ, ed una larghezza massima di circa 20 μ.

Tutta la superficie esterna di questo Flagellato è finemente striata in senso longitudinale. Le strie sono brevi e non continue per tutta la lunghezza del corpo (fig. 3). Nell'interno si nota, anche nell'animale vivente, un bastoncello assile ialino, paragonabile a quello esistente nelle Joenie, il quale superiormente giunge ad una piccola distanza dall'estremo del corpo dell'animale, mentre nell'indietro giunge fino all'estremo posteriore e a volte sporge anche fuori del corpo a guisa di coda.

Come nelle Joenie, aderente alla parte superiore di quest'asse si trova il nucleo, il quale così viene ad essere collocato nella parte anteriore del-

l'animale. Attorno al bastoncello assile immediatamente al disotto del nucleo, si trova un filamento sottile, che si colora coll'emallume: questo filamento gira due volte attorno al bastoncello e alla parte posteriore del nucleo, formando un doppio collare, poi decorre rasente al nucleo e giunge fino all'estremità anteriore del corpo dell'animale.

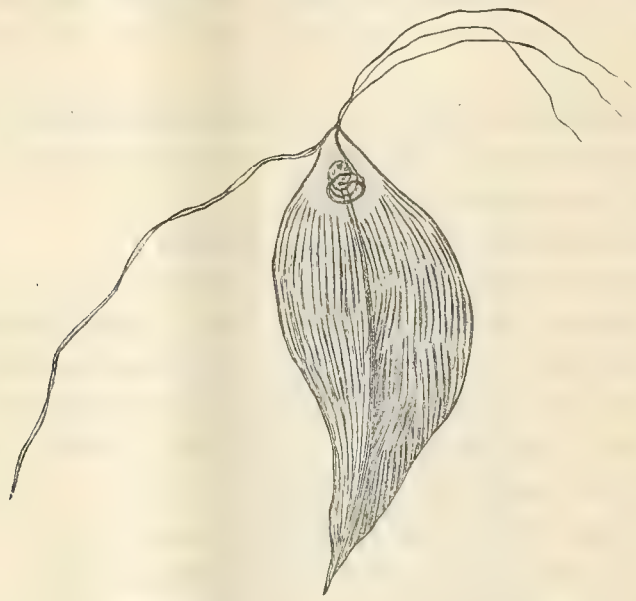


Fig. 3. — *Devescovina striata.*

Tutto questo apparato può ritenersi omologo a quello esistente nelle Joenie. Mentre però nelle Joenie, dall'estremo anteriore del corpo del Protozoo si dipartono moltissimi flagelli in modo complicato, qui si ha una disposizione molto più semplice. La parte anteriore del corpo si prolunga in una sorta di punta che può piegarsi in vario modo: da essa si dipartono tre finissimi flagelli, che si vedono con difficoltà ed una sorta di membranella lunga e piatta come un nastrino, la quale si vede molto facilmente tanto nei preparati a fresco, che in quelli stabili.

Nell'animale vivente, questa membrana si muove a guisa di frusta: il nucleo col bastoncello assile ed il collare possono compiere un movimento di rotazione, come l'apparato omologo delle Joenie.

Anche questo Protozoo deve ascriversi ad un genere nuovo, che in omaggio al prof. De-Vescovi, da cui ho ricevuto il materiale, denomino *Devescovina*: la specie si appellerà *D. striata.*

Patologia. — *L'infezione da Anchilostoma per la via cutanea.* Nota di Gino Pieri [1], presentata dal Socio B. Grassi.

Si era fino a qualche anno fa ritenuto che l'Anchilostoma, il noto verme parassita cui si deve una grave forma di anemia professionale (minatori, fornaciai, contadini ecc.) si trasmettesse per ingoiamento delle larve mature, come era stato supposto da Leuckart, Grassi, Perroncito e dimostrato sperimentalmente da Leichtenstern nel 1886.

Nel 1897 il dott. Looss espresse l'ipotesi che questa infezione potesse verificarsi anche per la penetrazione attiva delle larve attraverso la pelle; ometto per brevità la relazione dei fatti che lo determinarono in questa opinione [2].

Io, per consiglio del Prof. Grassi e sotto la sua direzione, mi occupai fin dal 1901 della importante questione, con studi e ricerche che in parte ho già pubblicato, in parte riferirò nella presente nota.

Perchè la questione sia posta chiaramente e svolta esaurientemente riassumerò succintamente le esperienze di Looss e di coloro che ne confermarono le conclusioni; esporrò quindi brevemente la serie delle mie ricerche e i risultati che ne scaturiscono.

Nel settembre 1902 Looss depose sulla pelle dell'avambraccio di un giovane egiziano due goccie di acqua molto ricca di larve di Anchilostoma; dopo 71 giorni comparvero le uova del parassita nelle feci; l'infezione non fu abbondante: dapprima si avevano 2 uova per ogni preparato di feci diluite; dopo altri 50 giorni il numero era salito a 12.

Nello stesso anno ad un cane di tre mesi di età, Looss applicò sulla pelle per una estensione di circa 20 cm^2 uno strato dello spessore di circa 3 mm. di feci in cui erano state coltivate le larve di *Dochmius trigonocephalus* (l'Anchilostoma del cane). Al decimo giorno dalla esperienza il cane morì. Nelle macchie emorragiche dell'intestino si trovavano 3-5 vermi in ognuna e circa altrettanti fuori dell'emorragia. Eseguì su un altro canino l'esperienza; nella notte dal 9° al 10° giorno questo morì: i *Dochmius* rinvenuti nell'intestino erano in notevole quantità (Looss non ne precisa il numero) [3].

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Anatomia Comparata diretto dal prof. B. Grassi.

(2) Centralblatt für Bakteriologie Parasitenkunde und Infektionskrankheiten: XXIV, pag. 483.

(3) Centralblatt für Bakteriologie Parasitenkunde und Infektionskrankheiten, XXXIII, n° 5: A. Looss, *Weiteres über die Einwanderung der Ankylostomen von der Haut aus.*

Nel Congresso internazionale di Zoologia a Berna (14-16 agosto 1904) Looss riferì sulla via che terrebbero le larve nella loro emigrazione dalla pelle all' intestino. Cinque cani furono da lui sacrificati alla distanza rispettivamente di 2, 4, 6, 20, 72 ore dall' infezione cutanea. Secondo quanto ha constatato il Looss nel cane, le larve penetrano nei follicoli dei peli, da questi nel sottocutaneo donde per le vene e i linfatici giungono al cuore destro e per le arterie polmonali agli alveoli; dagli alveoli risalgono nei bronchi e nella trachea donde, attraverso il laringe, arrivano all'esofago e di qui all' intestino. A conferma di queste osservazioni io riferisco brevemente le esperienze fatte da me in proposito sull'uomo. In seguito alla deposizione di larve di *Anchylostoma duodenale* sul mio avambraccio, si svilupparono nella pelle in corrispondenza ai follicoli piliferi alcune papule una delle quali mi feci escidere un'ora e mezza dopo l' infezione: all'esame microscopico trovai alcune larve ancora fra il pelo e la guaina, altre erano giunte al follicolo e ne avevano dissociato e distrutto l'epitelio, altre infine attraverso le pareti epiteliali del follicolo si spingevano sul sottocutaneo circostante; un'altra papula escissa due giorni dopo l' infezione presentava iperemia e infiltrazione del sottocutaneo, ma nessuna larva. Un altro stadio potei constatare per somma cortesia del Prof. R. Bastianelli che mi permise di deporre alcune larve di Anchilostoma sulla pelle del piede di una inferma che doveva subire l'amputazione per tubercolosi del tarso vastamente suppurata; 10 ore dopo l' inferma fu operata, la pelle fu subito resecata e all'esame microscopico io constatai qualche larva in pieno connettivo sottocutaneo, nessuna più nei follicoli piliferi.

Nel Congresso di Berna il Looss riferì anche una esperienza eseguita su sè stesso: nel marzo 1904 depose sulla pelle del suo avambraccio alcune centinaia di larve di Anchilostoma e di Anguillula: al 64° giorno dall'esperienza trovò per la prima volta alcune larve di Anguillula e un uovo di Anchilostoma (1).

Il Prof. Schaudinn eseguì due esperienze con larve di Anchilostoma umano su scimmie della specie *Inuus sinicus*. Il 28 maggio 1904 depose 6 gocce di acqua contenente larve sulla pelle del dorso di una di esse. Il 10 giugno (13° giorno dall'esperienza) l'animale morì. All'autopsia si trovarono 36 Anchilostomi sviluppati e tre larve.

Un altro *Inuus* fu infettato collo stesso sistema l'11 giugno, e poi di nuovo il 29 e 30 giugno; 6 ore dopo l'ultima infezione fu ucciso. Nell' intestino si trovarono 2 vermi non perfettamente sviluppati e nel cieco si riscontrarono 13 vermi morti, anche essi non completamente sviluppati (2).

(1) Bulletin des VI Internationalen Zoologen Kongresses, n°. 5 (17 aug. 1904): A. Looss, *Die Wanderung der Ankylostomum-Strongyloides Larven von der Haut nach dem Darm.*

(2) Deutsche Medizinische Wochenschrift, XXX, n°. 37: F. Schaudinn, *Ueber die Einvanderung der Ankylostomum-larven von der Haut aus.*

Il Dott. Lambinet provò ad iniettare nella cavità addominale di un cane di 6 mesi larve di *Dochmius* in una soluzione molto diluita di Phenosalyl; dopo 12 giorni il cane morì, nell'intestino si trovavano parecchie centinaia di *Dochmius* della lunghezza di 8-9 mm. In un altro esperimento il numero dei *Dochmius* trovati nell'intestino fu molto minore ed essi non si trovavano tutti nello stesso stadio di sviluppo (1).

Calmette e Breton nel marzo 1905 inocularono ipodermicamente ad un cane di 15 giorni nella regione interscapolare un numero non precisato di larve di *Dochmius*; al 28° giorno comparvero le uova nelle feci; in un altro cane di 24 giorni, cui le larve furono date per bocca, le uova comparvero fino dal 16° giorno. Gli autori tentarono anche di infettare un cane di 15 giorni iniettando larve di Anchilostoma umano nella regione interscapolare; dopo 18 giorni comparvero le uova nelle feci; il cane fu ucciso e nell'intestino si trovarono due Anchilostomi adulti; i tentativi di infettare cani collo stesso materiale per via orale o per iniezione nella camera anteriore dell'occhio fallirono (2).

Liefmann sperimentò su 6 cani. Il primo, cui erano state deposte sulla pelle del dorso 500 larve, al 16° giorno morì e si trovarono nell'intestino quasi altrettanti parassiti adulti. Nel secondo, che era un po' più avanzato in età, le uova comparvero al 25° giorno; nell'intestino si trovarono circa 50 Anchilostomi (le larve deposte erano state circa 1000). Nel terzo cane, cui erano state inoculate larve nella cavità addominale, dopo 16 giorni comparvero le uova nelle feci. Negli altri 3 cani infettati per iniezione si ebbe la morte a un numero di giorni diverso dopo l'infezione e il numero dei parassiti era quasi uguale a quello delle larve. In un cane cui furono somministrate per bocca circa 1000 larve si trovarono circa 50 parassiti nell'intestino (3).

Oltre queste esperienze con risultato positivo rispetto al verificarsi dell'infezione per la via cutanea, trovo risultato negativo nelle ricerche eseguite sull'uomo da Cosimo (il Liefmann che le cita non riporta le indicazioni bibliografiche onde mi è stato impossibile consultarne la relazione) e in una esperienza tentata sopra di sè da un giovane medico, riferita da Tenholt.

Passo ora a riferire le esperienze compiute da me.

Il giorno 4 dicembre 1901 tentai di determinare l'infezione per via cutanea in me, nel prof. Grassi e nel dott. Noè che molto gentilmente si prestarono all'esperimento; il numero delle larve deposte sulla pelle fu di varie migliaia per ognuno di noi. Il 13 febbraio 1902 esaminando al microscopio le mie feci riscontrai in esse qualche uovo del parassita.

(1) Ibid., XXX, n°. 50: Lambinet, *Ueber die Durchdringung der Larven des Ankylostomum duodenale durch die Haut.*

(2) Bulletin de l'Academie de Médecine (21 Mars 1905); A. Calmette e M. Bréton, *Note sur l'infection ankylostomiasique expérimentale chez les chiens.*

(3) Zeitschrift für Medicinalbeamte (giugno 1905): Liefmann, *Beitrag zum studium der Ankylostomiasis.*

Attribuii la mia lieve infezione (il numero degli Anchilostomi da me ospitati e di cui mi liberai con un antielmintico era di sette, tutti appartenenti al tipo che nello stesso anno Stiles pubblicò come una nuova specie: *Uncinaria americana*) all'ingoiamento casuale di qualche larva, avvenuto durante le mie manipolazioni giornaliere del materiale di esperienza; in questa interpretazione mi induceva la constatazione della entità minima dell'infezione rispetto al numero grandissimo di larve penetrate nella mia pelle nell'esperienza.

Dopo vari mesi il Dott. Noè, dopo aver soggiornato a lungo in luogo dove l'anchilostomiasi è endemica, riscontrò nelle sue feci scarsissime uova di Anchilostoma (dimostranti una infezione di una entità minore di quella assunta da me), che siamo perciò incerti se riferire all'esperienza subita.

Nel marzo 1903 in un cane che aveva una lieve infezione di *Dochmius trigonocephalus* deposi circa 800 larve mature sulla pelle del dorso; al 7° giorno dell'esperienza lo uccisi: nell'intestino trovai solo i *Dochmius* perfettamente sviluppati (rappresentanti l'infezione preesistente). In un altro cane cui avevo dato per bocca larve delle stesse colture l'infezione invece riuscì.

Il 14 aprile altra esperienza fatta su un cane, libero dall'infezione, mediante altre 300 larve; risultato ugualmente negativo ebbi quando, al 10° giorno della esperienza, uccisi il cane.

Il 6 agosto tentai l'infezione su un altro cane con circa 400 larve, al 13° giorno dell'esperienza lo uccisi ed ebbi anche in questa esperienza risultato negativo.

Possedendo del materiale di Anchilostoma umano con cui poter fare altre esperienze, e non potendo compierlo su me perchè ospitavo ancora qualche Anchilostoma residuo di una infezione provocata sperimentalmente e di cui parlerò in seguito, alla difficoltà di trovare un soggetto in cui provare l'infezione ovviò il Prof. Grassi ritentando sopra sè stesso l'esperimento: sulla pelle del suo piede furono deposte 10 goccie contenenti ciascuna oltre 50 larve. L'esame delle feci eseguito ripetutamente fino ad oggi ha dato risultato completamente negativo rispetto alla presenza di uova del parassita. L'infezione attraverso la pelle non si è dunque verificata.

Delle surriferite mie esperienze può trovarsi la relazione particolareggiata in due Note pubblicate in proposito [1].

Il 3 gennaio 1905 ad un piccolo cane di circa quaranta giorni di età (il Looss aveva obiettato, a infirmare i risultati delle precedenti esperienze,

[1] Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XI, 1° sem, serie 5ª, fasc. 5°, 1902, Gino Pieri, *Sul modo di trasmissione dell'Anchylostoma duodenale.* — Ibid., vol. XII, 2° sem., serie 5ª, fasc. 9°, 1903; Gino Pieri, *Nuove ricerche sul modo in cui avviene l'infezione da Anchilostoma.*

che erano fatte su cani adulti), tosai colla forbice il pelo del dorso fino a 1 mm. circa di altezza e per l'estensione di un pezzo da cinque franchi, inumidii con ovatta bagnata la superficie tosata e vi deposi sopra 7-8 goccie di acqua contenenti circa 500 larve di *Dochmius* mature e vivaci. Più di un'ora più tardi (il liquido si era seccato da un quarto d'ora) seguendo l'esempio del Looss, lavai abbondantemente la parte con alcool assoluto. Lo stesso giorno feci ingoiare a un cane (che dall'esame delle feci si era dimostrato indenne di Anchilostoma) un centinaio di larve della stessa coltura. Il 4 gennaio eseguii un tentativo analogo di infezione attraverso la pelle su un secondo cane della stessa età per mezzo di larve provenienti dalla stessa coltura.

Il giorno 11 gennaio uccisi il primo cane. L'esame microscopico dell'intestino, dello stomaco, dell'esofago, della trachea, del sangue del cuore destro, fu negativo rispetto alla presenza di Anchilostomi o di larve.

Il 22 gennaio (diciannovesimo giorno dell'esperienza) morì il secondo cane per una invaginazione intestinale; su di esso praticai tutte le ricerche suddescritte con identico risultato negativo.

Che il materiale usato in queste esperienze fosse adatto, lo dimostra il fatto che il cane di controllo al quale avevo somministrato le larve per bocca, a cominciare dal 22 gennaio presentò uova di Anchilostoma nelle feci: l'infezione per via orale era riuscita.

Il 16 febbraio 1905 in un canino di circa un mese furono iniettate sotto la pelle del dorso circa 150 larve di *Dochmius*, tenute preventivamente per mezz'ora in una soluzione al 5 $^0/_{00}$ di Phenosalyl (nella quale altre larve delle stesse colture sopravvissero per 3 o 4 ore). A un canino di controllo furono somministrate per bocca un centinaio di larve che avevano subìto un trattamento analogo. Dopo 10 giorni fu ucciso il primo cane e l'esame dell'intestino dette risultato negativo. Il giorno 27 nel cane di controllo ucciso riscontrai quattro vermi a diverso stadio di sviluppo (il più avanzato aveva circa 3 mm. di lunghezza): attribuii la scarsezza dell'infezione alla soverchia tossicità della soluzione sterilizzante usata.

Il 23 marzo in un canino di 40 giorni furono inoculate sotto la pelle dell'addome 5 o 600 larve di *Dochmius* tenute preventivamente in una soluzione all'1 $^0/_{00}$ di Phenosalyl per 48 ore (altre larve tenute in una soluzione dello stesso titolo dopo una settimana erano ancora viventi). Altrettante larve, ugualmente trattate, furono date per bocca a un canino fratello del precedente. Il giorno 18 aprile (26 giorni dopo l'esperienza) furono uccisi ambedue: nel primo cane le più diligenti ricerche fecero trovare nell'intestino 6 *Dochmius* perfettamente sviluppati. Lo stesso giorno fu ucciso il cane di controllo e nel suo intestino si trovò una quantità grandissima (varie centinaia) di *Dochmius*. Esaminati al microscopio i *Dochmius* trovati nell'intestino del cane infettato per via cutanea riscontrai che appartenevano alla specie *D. stenocephalus*; alla stessa constatazione mi portò l'esame di

quelli riscontrati nel cane infettato per via orale. Anche le altre esperienze che seguono furono eseguite con parassiti appartenenti alla specie *D. stenocephalus.*

Il 9 marzo deposi parecchie centinaia di larve sulla pelle di un canino di circa due mesi. A un altro cane della stessa età furono date per bocca una sessantina di larve provenienti dalla stessa coltura. Il 22 fu ucciso il primo cane; l'esame dell'intestino riuscì negativo. Il 24 fu ucciso l'altro; nell'intestino si trovavano molti *Dochmius* (parecchie diecine) a vario stadio di sviluppo (della lunghezza di 3-7 mm.).

Il 6 aprile in un canino di un mese furono depositate sulla pelle del dorso circa 2000 larve, e ad un altro canino della stessa età furono fatte ingoiare alcune centinaia di larve provenienti dalla stessa coltura. Il giorno 18 furono uccisi ambedue: nell'intestino del primo si trovarono due *Dochmius* maschi, in quello di controllo moltissimi *Dochmius* della lunghezza di 6-10 mm.

Da tutte le ricerche suesposte, mie e di altri, la prima conclusione che si può trarre è che l'infezione da Anchilostoma attraverso la pelle può verificarsi; e a questo proposito io sono stato indotto a modificare la mia antica opinione dalle esperienze ulteriori compiute da me e dagli altri osservatori.

Ora dobbiamo domandarci: quale è la via più importante nell'infezione, la orale o la cutanea? Io sono di opinione che la via orale resti come la via principale di infezione.

Questa conclusione risulterebbe evidentissima dalle esperienze eseguite da me. Io tentai sperimentalmente l'infezione nel cane per 15 volte: 9 volte per la via cutanea e di queste nove esperienze *due sole* riuscirono positive e con sproporzione straordinaria fra il numero delle larve deposte sulla pelle (5-600 una volta, 2000 circa un'altra) e il numero dei parassiti trovati nell'intestino (rispettivamente 6 e 2); 6 volte la tentai per via orale e in *tutte* ebbi esito positivo: nei casi in cui il cane infettato fu ucciso (4 su 6) trovai un numero di parassiti tanto notevole che mi convinsi corrispondere approssimativamente al numero delle larve somministrate per bocca; a questi quattro casi fa eccezione quello in cui l'infezione fu tentata con larve tenute in soluzione di Phenosalyl troppo concentrata, ma in questo se l'infezione per via orale fu scarsa quella per via cutanea fu addirittura nulla. Dei quattro tentativi di infezione nell'uomo per via cutanea due soli riuscirono e in proporzioni scarsissime: nel caso mio sette parassiti contro parecchie migliaia di larve deposte sulla pelle, nel caso di Noè (dato anche che questo possa essere legittimamente considerato) un numero anche minore di parassiti contro alcune migliaia di larve. Al contrario un tentativo per via orale tentato su di me riuscì perfettamente: nel marzo 1902, dopo espulsi gli Anchilostomi

della prima infezione procurata per via cutanea ingoiai una cinquantina di larve; le uova comparvero nelle mie feci al trentesimo giorno dell'esperienza; dopo un anno, mediante una forte dose di timolo, eliminai quarantadue Anchilostomi; la persistenza di scarse uova nelle mie feci rivela che restano ancora nel mio intestino alcuni pochi parassiti. La corrispondenza fra il numero delle larve ingoiate e quello dei parassiti sviluppatisi è dunque evidente.

Alla stregua del mio criterio della maggiore importanza della infezione per via orale, esaminiamo le esperienze di Looss, di Schaudinn e di Lambinet. Looss non specifica il numero approssimativo delle larve usate nell'infezione per via cutanea e quello dei parassiti rinvenuti nell'intestino. Schaudinn depone sulla pelle di un *Inuus* 6 goccie di acqua contenente larve e trova 39 parassiti nell'intestino; in un altro *Inuus* trova come risultato di un tentativo di infezione 14 vermi. Lambinet non dice quante larve avesse iniettato in un cane: trovò parecchie (quante?) centinaia di larve: ma l'esperienza è stata fatta in condizioni straordinariamente extranaturali (iniezione nella cavità peritoneale), e inoltre in un secondo tentativo di infezione consimile il numero dei vermi trovato fu molto minore.

Restano le esperienze di Calmette e Bréton, e Liefmann che si dichiarano senz'altro sostenitori dell'opinione che l'infezione per via cutanea sia più importante di quella per via orale.

Calmette e Bréton riferiscono di due esperienze fatte coll'Anchilostoma del cane una per via orale una per via ipodermica riuscite ambedue positive; ma ciò non porta gran luce pel nostro problema, poichè non sappiamo quale fosse l'entità rispettiva delle due infezioni che ne risultarono. Essi basano inoltre la loro opinione sul fatto che riuscirono a infettare un cane per via ipodermica coll'Anchilostoma dell'uomo (non dicono quante larve abbiano iniettato): trovarono nell'intestino due soli anchilostomi sviluppati: un maschio e una femmina, e l'infezione non riuscì loro per via orale. A ciò obbietto anzitutto che questa unica esperienza è stata compiuta in rapporti troppo anormali fra parassita e ospite (Anchilostoma dell'uomo sul cane) perchè se ne possano trarre conclusioni sicure, e poi che a me, è riuscito di ottenere l'infezione del cane per via orale coll'Anchilostoma dell'uomo, come riferisco in una nota che sarà pubblicata nel fascicolo prossimo di questi Rendiconti [1].

Delle esperienze di Liefmann una (quella del 3° cane) ha poca importanza per la nostra questione perchè non conosciamo l'entità dell'infezione ottenuta per via cutanea; una (2° cane) darebbe ragione alla mia opinione dell'importanza maggiore della infezione per via orale: per circa 1000 larve deposte se ne svilupparono una cinquantina: in quattro altre esperienze il numero dei parassiti sviluppatisi per infezione cutanea era quasi uguale a quello delle larve. In un cane infettato per via orale si sviluppò un numero

[1] Gino Pieri, *Osservazioni sulla biologia dell'Anchilostoma.*

di parassiti notevolmente inferiore a quello delle larve ingerite. Liefmann si domanda se nell'uomo adulto l'infezione colle larve per via orale dia altrettanti vermi nell'intestino; a questo dubbio può rispondere affermativamente l'esperienza eseguita su me stesso.

Alle quattro esperienze dimostrative di Liefmann a me non resta che opporre i concordi risultati delle mie 20 esperienze (15 nel cane, 5 nell'uomo) e di aggiungere alla dimostrazione della mia tesi gli argomenti seguenti:

I. Non tutte le larve che giungono a contatto della pelle vi penetrano: chiunque abbia compiuto tentativi di infezione attraverso la pelle ha potuto constatare un numero non indifferente di larve disseccate e deformate fra il detritus proveniente dal disseccamento del materiale culturale.

II. Non tutte le larve penetrate nella pelle giungono all'intestino. Il Looss spiega le svariate e frequenti eruzioni che si verificano sulla pelle degli abitanti dei distretti in cui l'anchilostomiasi è endemica, attribuendole a larve che si sono perdute nella loro immigrazione dalla cute senza trovare la strada per giungere all'intestino. Inoltre, come ha osservato il Looss, varie larve periscono attraversando i gangli linfatici (1).

III. L'infezione attraverso la pelle si verifica tanto meno facilmente, rapidamente e abbondantemente, quanto più avanzati in età sono gli animali da esperimento. Ciò afferma lo stesso Looss (2), il quale ritiene che tali constatazioni debbano valere anche per ciò che riguarda l'infezione dell'uomo. A nessuno può sfuggire il valore pratico di tale constatazione.

Concludendo: *l'infezione da Anchilostoma nell'uomo avviene, oltrechè per l'ingestione delle larve mature* (Leichtenstern), *per penetrazione attiva di queste attraverso la pelle, e ciò sia nell'*Anchylostoma duodenale (Looss) *che nella* Uncinaria americana (Pieri).

Similmente *il cane si infetta:* 1° *quando ingerisce larve mature di* Dochmius trigonocephalus (Leuckart) *o di* D. stenocephalus (Railliet), 2° *quando le larve mature di* D. trigonocephalus *vengano deposte sulla pelle* (Looss) *o si inoculino ipodermicamente* (Calmette e Bréton) *e si iniettino nella cavità peritoneale* (Lambinet); *anche le larve mature di* D. stenocephalus *producono l'infezione, sia se deposte sulla pelle, che iniettate ipodermicamente* (Pieri).

Fra i due meccanismi di penetrazione del parassita quello che dà un infezione più costante e abbondante è l'introduzione per via orale (Pieri).

(1) A. Looss, *Von Würmern und Arthropoden hervorgerufene Erkrankungen*; in C. Mense, *Handbuch der Tropenkrankheiten* (Leipzig, 1905), pag. 131-32.

(2) Ibidem.

CORRISPONDENZA

Il Presidente Blaserna, su richiesta dei dottori Plancher e Carrasco, procede all'apertura di un piego suggellato da essi presentato nella seduta del 30 luglio 1904, e contenente una Nota dal titolo: *Di un nuovo metodo per l'analisi elementare delle sostanze organiche.* La Classe acconsente che questo lavoro sia pubblicato, secondo il desiderio degli autori, facendolo precedere all'altra loro Nota che tratta di argomento analogo, presentata dal Socio Ciamician.

DISSERTAZIONI ACCADEMICHE
delle Università di Freiburg i. b., Freiburg i. S., Giessen, Karlsruhe, Kiel e Würzburg.

I. — Freiburg i. B.

Aremberg M. — Zum Verhalten des Körpergewichtes bei der Manie. Freiburg, 1904. 8°.

Axenfeld T. — Blindsein und Blindenfürsorge. Phorektorats Rede (Univ. Freiburg). Freiburg, 1905, 4°.

Belzung A. — Ueber Pankreas-Fettnekrose. Freiburg, 1904. 8°.

Bialynicka-Birula K. v. — Beitrag zur Kenntnis der Schädeldachtumoren. Freiburg, 1904. 8°.

Bosse P. — Ueber interstitielle Gravidität. Stuttgart, 1904. 8°.

Dychno R. — Zur Frage der traumatischen Entstehung der Lungentuberkulose. Freiburg, 1904. 8°.

Finckh L. — Ueber die Palliativ-Operations besonders die Trepanation bei Stauungspapille. Freiburg, 1904. 8°.

Hailmann A. — Ueber die Entstehung und Verhütung der Bauchbrüche. Freiburg, 1904. 8°.

Hannes F. — Ein Beitrag zur Kenntnis der intracapsulären Spontanresorption der senilen Cataract. Wernigerode, 1905. 8°.

Kappers H. — Einwirkung des Erysipels auf Tumoren. Freiburg, 1904. 8°.

Keinath K. T. — Ueber den mikroskopischen Nachweis von Fett in normalen Muskeln. Tübingen, 1904. 8°.

Maass F. — 50 Fälle von Delirium tremens. Freiburg, 1904. 8°.

Pflieger G. — Ueber Corpus-luteum-Cysten. Freiburg, 1904. 8°.

Perlitz W. — Die Augenheilkunde des Arnald von Villanova. Berlin, 1904. 8°.

Ruf H. — Untersuchungen über das Verhalten der solitären und agminierten

Darmfollikel des Kindes bei Enteritis und acuten Infektionskrankheiten. Freiburg, 1904. 8°.

Rupprecht J. — Ueber säurefeste Bazillen nebst Beschreibung eines Falles von spontaner Froschtuberkulose. Stuttgart, 1904. 8°.

Schmidt F. — Ueber einen Fall von Retention einer Tubeneckenplacenta. Freiburg, 1904. 8°.

Schnabel F. — Zur Mechanik der Wirbelsäule des Neugeborenen. Freiburg, 1904. 8°.

Steim O. — Ueber colloidhaltige Metastasen des Schilddrüsenkrebses. Freiburg, 1904. 8°.

Vogel R. — Untersuchungen über das räumliche Verhalten des normalen und deformen weiblichen Beckens. Freiburg, 1904. 8°.

Warminski E. — Klinisch-Statistiche Uebersicht über die Fälle von Typhus Abdominalis welche vom 1. Januar 1888 bis zum 31 Dezember 1902 auf der Medizinischen Klinik zu Freiburg i. B. behandelt wurden. Freiburg, 1904. 8°.

II. — Freiburg i. S.

Bachmann P. — De l'action du soufre sur l'acénaphtène. Synthèse du Décacyclène et du Dinaphtylènéthiophène. Fribourg, 1905. 8°.

Bresler H. W. — I. Ueber die Einwirkung von Diazohydraten auf Oximinoverbindungen. — II. Ueber die Spaltung von nativen Rübeneiweiss mit verdünntner Schwefelsäure. Freiburg, 1905. 8°.

Dotto E. — Études sur le Phènylacénaphtylméthane. Fribourg, 1905. 8°.

Lötscher K. — Ueber den Bau und die Funktion der Antipoden in der Angiospermen-Samenanlage. München, 1905. 8°.

Pradzynski J. — Beitrag zur Kenntnis der geologischen und topographischen Verhältnisse im südwestlichen Teile des Brunnenmassivs. Freiburg, 1905. 8°.

Salvadori M. — Esposizione della teoria delle somme di Gauss e di alcuni teoremi di Eisenstein. Pisa, 1904. 8°.

Wybranowski R. (*de*). — Étude sur la Charge des Condensateurs. Fribourg, 1904. 8°.

III. — Giessen.

Bärner M. — Ueber den histologischen Bau der Arterien in der Brust- und Bauchhöhle des Pferdes mit besonderer Berücksichtigung der Anpassung dieser Gefässe und die Umgebung etc. Jena, 1905. 8°.

Bauer E. — Ueber den Nachweis und die Bedeutung des Indikans im Harn des Pferdes. Osterode, 1905. 8°.

Becher M. — Pharmacologische Untersuchungen über Alphaeucain, Holocain, Betaeucain, Tropacocain. Giessen, 1905. 8°.

Becker G. — Untersuchungen über das Zeitgesetz des menschlichen Labfermentes und dessen quantitative Bestimmung. Braunschweig, 1905. 8°.

Bernius K. — Das Becken von Parras. Giessen, 1905. 8°.

Böhmer G. — Die Braugerstenbonitierung und deren Ergänzung durch Laboratoriumsbestimmungen, sowie der Kulturwert von Gersten nordost- und südwestdeutscher Provenienz. Giessen, 1904. 8°.

Bohtz H. — Untersuchungen über die Einwirkungen von Metallpulvern auf Bakterien. Homberg, 1904. 8°.

Brillerty W. — Ueber ein cystisch degenerierten Wurzelodontom. Stuttgart, 1904. 8°.

Brüning A. — Beitrag zur Frage der Choledochotomie an der Hand von 100 operierten Fällen. Leipzig, 1905. 8°.

Brustmann J. — Untersuchungen über das Glan-Donnersberger Vieh und seine Leistungsfähigkeit. Worms, 1904. 8°.

Christ F. — Untersuchungen über die Muskulatur und das elastische Gewebe in der Milchdrüse der Haussäugetiere. Giessen, 1905. 8°.

Coenders F. — Vergleich zwischen Arecolin- und Physostigmin - Wirkung beim Tier. Rees, 1904. 8°.

Delkeskamp R. — Die Bedeutung der Konzentrationsprozesse für die Lagerstättenlehre und die Lithogenesis. Berlin, 1904. 8°.

Diehl O. — Weitere Erfahrungen mit der intraokularen Jodoformbehandlung. Giessen, 1905. 8°.

Dützer A. J. — Zur Kasuistik der Chorioidealablösungen nach Staroperationen. Giessen, 1905. 8°.

Eckardt P. A. — Klinisch-experimentelle Untersuchungen über die abführende Wirkung von Mittel- und einigen anderen Salzen in kleinen Dosen bei subcutaner und intravenöser Anwendung. Wellinghofen, 1905. 8°.

Ehmer M. — Bericht über die in der Giessener Augenklinik beobachteten Fälle von Strabismus mit besonderer Berücksichtigung des Strabismus convergens. Insterburg, 1905. 8°.

Engel H. — Ueber das Zeit- und Fermentgesetz des Pankreassteapsins. Braunschweig, 1905. 8°.

Fromme A. — Ueber das fettspaltende Ferment der Magenschleimhaut. Braunschweig, 1905. 8°.

Gerspach C. — Tuberkulose eines Pferdes mit rotzähnlichen Geschwüren der Nasenschleimhaut. Stuttgart, 1905. 8°.

Gonder R. — Beiträge zur Kenntnis der Kernverhältnisse bei den in Cephalopoden schmarotzenden Infusorien. Jena, 1904. 8°.

Grabert K. — Beitrag zur Biologie des Erregers des Schweinepest. Berlin, 1904. 8°.

Grimbach R. — Beiträge zur Casuistik und Prognose des Uvealsarkoms. Giessen, 1905. 8°.

Grimmel F. — Ein Fall von Atresia Oesophagi, Duodeni et Recti congenita. Giessen, 1905. 8°.

Gros E. — Ueber das Verhalten des Schmelzpunktes und der Koagulationstemperatur der roten Blutscheiben unter dem Einfluss von Alkohol, Lecithin und Cobragift. Giessen, 1905. 8°.

Haane G. — Ueber die Cardiadrüsen und die Cardiadrüsenzone des Magens der Haussäugethiere. Leipzig, 1905. 8°.

Haas F. — Zur Differentialdiagnose zwischen tuberkulöser Meningitis und Hirnabscess mit eitriger Meningitis. Giessen, 1905. 8°.

Hahn K. — Die ladende Wirkung der Röntgenstrahlen. Giessen, 1905. 8°.

Hausmann A. — Untersuchungen über die partielle Zerreissung der Beugesehnen im Bereiche der Zehe des Pferdes. Stuttgart, 1905. 8°.

Hoffmann J. — Die tiefsten Temperaturen auf den Hochländern des südäquatorialen tropischen Afrika. Gotha, 1904. 8°.

Heck R. — Zur Prophylaxe der Mastitis. Giessen, 1904. 8°.

Herines W. — Ueber einen Fall von Osteom der Wirbelsäule mit Kompression des Rückenmarks. Giessen, 1905. 8°.

Hess N. — Zur Kenntnis des Milzechinococcus unter besonderer Berücksichtigung eines durch Operation geheilten Falles. Giessen, 1904. 8°.

Hezel P. — Ueber Naphtha und Nafalen. Stuttgart, 1904. 8°.

Hirsch H. — Ueber künstliche Atmung durch Ventilation der Trachea. Giessen, 1905. 8°.

Jakowkina O. — Kobaltisalze als kathodische Depolarisatoren. Halle, 1904. 8°.

Kobel O. — Zur Casuistik der embryonalen Drüsengeschwülste der Niere des Schweines. Giessen, 1905. 8°.

Köhler G. — Ueber Hydrurie und Diabetes bei Vögeln in Folge von Piqûre. Giessen, 1904. 8°.

Kormann B. — Ueber den Bau des Integuments der Regio narium und der Wand des Nasenvorhofs der Haussäugetiere mit besonderer Berücksichtigung der darselbst vorkommenden Drüsen. Giessen, 1905. 8°.

Krieg L. — Die Grösse des physiologischen Blutverlustes in der Nachgeburtsperiode. Giessen, 1905. 8°.

Krilitschewsky W. — Zur Kenntnis des Cersulfat-Akkumulators. Halle, 1904. 8°.

Küper W. — Ueber Haemolyse durch Alkohol, sowie durch Natronlauge unter osmotisch verschiedenen Verhältnissen. Giessen, 1905. 8°.

Laak V. v. — Die Verbreitung der Osteomalacie in der Umgebung der Universität Giessen. Rheinberg, 1905. 8°.

Langenkamp W. — Ueber die Aetiologie der Missbildungen der weiblichen Genitalorgane. Giessen, 1905. 8°.

Löhlein W. — Ueber die Volhardsche Methode der quantitativen Pepsin- und Trypsinbestimmung durch Titration. Braunschweig, 1905. 8°.

Loos F. — Zur hydrographie des Westerwaldes. Giessen, 1904. 8°.

Lucius F. — Narkose und Atmung. Giessen, 1905. 8°.

Lucks H. — Untersuchungen über die Ursachen der Hydronephrose des Schweines. Stuttgart, 1905. 8°.

Maerz M. — Bericht über 4 Fälle von Exophthalmus. Insterburg, 1905. 8°.

Maeurer A. — Ueber die Haeufigkeit der Nabelschnurumschlingungen, ihre Diagnose und Behandlung. Giessen, 1904. 8°.

Menche A. — Ein Fall von beiderseitiger hochgradiger Sehnervenentzündung (Papillitis) nach Warzenfortsatzoperation bei Mittelohreiterung mit Ausgang in vollständige Rückbildung. Giessen, 1904. 8°.

Micke G. — Ueber Sehnenplastik. Giessen, 1905. 8°.

Mitscherlich E. — Ueber einige Kondensationspsodukte der Hippursäure und deren Umwandlungen. Strassburg, 1904. 8°.

Mönckeberg J. G. — Die Tumoren der Glandula carotica. Jena, 1905. 8°.

Monkhorst G. — Ueber Thrombose und Embolie im Wochenbett. Jena, 1905. 8°.

Münch O. — Ueber die Erosionstäler im unteren Moselgebiet. Darmstadt, 1905. 8°.

Natt H. — Inwiefern können durch Hirntumoren functionelle Geisteskrankheiten vorgetäuscht werden? Frankfurt, s. a. 8°.

Nehls P. — Ueber Citarin. Berlin, 1904. 8.

Offensperger G. — Beiträge zur operativen Behandlung der recidivierenden Perityphlitis. Giessen, 1904. 8°.

Ohm J. — Ueber Aderhautrupturen. Giessen, 1905. 8°.

Opalka L. — Beitrag zur Vorkommen der Trichinen bei Menschen mit Rücksicht auf die Prophylaxe. Berlin, 1904. 8°.

Perkuhn F. — Untersuchungen über Stalldesinfektion durch Formaldehyd-Wasserverdampfung mittels des Lingnerschen Apparates. Stuttgart, 1905. 8°.

Pfeiler W. — Zur Kenntnis der Desinfektion infizierten Düngers durch Packung. Berlin, 1905, 8°.

Plaut M. — Zur Casuistik der Netzhautgliome. Neu-Isemburg, 1904. 8°.

Pütz H. — Der Bacillus pyogenes und seine Beziehungen zur Schweineseuche. Berlin, 1905. 8°.

Reiche A. — Klinisch-experimentelle Untersuchungen über den Mercurialismus bei Schweinen. Borna-Leipzig, 1905. 8°.

Riegel P. — Untersuchungen über die Ametropie des Pferdeauges. Stuttgart, 1904. 8°.

Ruhig F. — Ueber die Einwirkung von Aether und Aluminiumchlorid auf α-Naphtylamin. Giessen, 1905. 8°.

Saccs J. S. — Untersuchungen über den Einfluss der Erde bei der drahtlosen Telegraphie. Frankfurt, 1905. 8°.

Schmidt K. — Zur Kasuistik der Angiome des Gehirns. Giessen, 1905. 8°.

Schmidt L. — Beiträge zur Aetiologie und Pathogenese der Zahnkaries beim Pferde. Stuttgart, 1905. 8°.

Schönen A. — Ueber die familiäre cerebellare Ataxie mit zwei Krankheitsfällen. Giessen, 1904. 8°.

Schwinning G. — Ueber die Sättigung des Tierkörpers mit Aether während der Narkose. Gaben, 1904. 8°.

Scriba K. — Ueber einen Fall von spontaner Gehirnblutung im jugendlichen Alter. Giessen, 1904. 8°.

Sichtermann P. — Diabasgänge im Flussgebiet der unteren Lenne und Volme. Giessen, 1905. 8°.

Siebeck W. — Ueber einen Fall von operativ geheilter Colitis ulcerosa chronica. Giessen, 1904, 8°.

Stadie A. — Beiträge zur Biologie des Rotlaufbazillus mit Rüchsicht auf die Verwertung des Fleisches und die unschädliche Beseitigung der Kadaver rotlaufkranker Tiere. Berlin, 1904. 8°.

Steinhauer S. — Die Zangenoperationen der letzten fünf Jahre (1900-1904). Giessen, 1905. 8°.

Terwelp A. — Klinischer Beitrag zur Lehre von den markhaltigen Nervenfasern in der Netzhaut. Giessen, 1905. 8°.

Thomae C. — Beiträge zur Kenntnis der Einwirkung von Ammoniak auf Ketone. Giessen, 1904. 8°.

Vieten A. G. — Uterusmyom bei Schwangerschaft, Geburt und Wochenbett. Giessen, 1905. 8°.

Vossen W. — Beitrag zur Kenntnis der Enchondrombildung and der Hand. Giessen, 1904. 8°.

Vossius A. — Die Augenheilkunde im Mittelalter und ihre Entwickelung im 19 Jahrhundert (Akad. Festrede zur Feier des Jahresfestes der Gross. Hess. Ludwigs-Univers. 1905). Giessen, 1905. 4°.

Wallhäuser G. — Die Verteilung der Jahreszeiten im südäquatorialen tropischen Afrika. Darmstadt, 1904. 8°.

Weber E. — Die Bedeutung der Leukocytose für die Diagnose der acuten Eiterung. Giessen, 1905. 8°.

Wegener A. — Ueber das Sarkom des Oesophagus. Giessen, 1904. 8°.

Wertheim S. — Zur Kasuistik der durch die Orbita erfolgten Fremdkörperverletzungen des Gehirns. Giessen, 1904. 8°.

Wiechers C. — Zur Differentialdiagnose zwischen Tumor cerebri und Meningitis cerebrospinalis tuberculosa. Giessen, 1904. 8°.

Wolft G. — Ueber Guppen der Reste eines beliebigen Moduls im algebraischen Zahlkörper. Göttingen, 1905. 8°.

Zinsser A. — Ueber den Umfang der Fettverdauung im Magen. Braunschweig, 1905. 8°.

IV. — Karlsruhe.

Berblinger H. — Untersuchungen über Indanthren. Karlsruhe, 1904. 8°.

Gedel L. — Studien über Schwefeleisen mit besonderer Berücksichtigung der Schwefelwasserstoff-Reinigung des Leuchtgases. München, 1905. 8°.

Goffin O. — Reduktion von o-Nitrozimmtsäuremethylketon zu Propylenanthranil. Karlsruhe, 1904. 8°.

Holdermann K. — Betrachtungen und Versuche über die Bildung der Harnsäure im tierischen Organismus. Karlsruhe, 1904. 8°.

Hollenweger W. — Ueber die Condensationsfähigkeit der β_1 - Amido - α_3 - naphtol - β_4 - Sulfosäure. Karlsruhe, 1904. 8°.

Krawinkel W. — Ueber städtische Entwässerungskanäle. Krefeld, 1904. 8°.

Räuber E. — Ueber Derivats der o - o - Dinitrochlorbenzol - p - Sulfosäure. Karlsruhe, 1905. 8°.

Schick K. — Elektrolyse mit Wechselstrom. Karlsruhe, 1904. 8°.

Schur F. — Johann Heinrich Lambert als Geometer. Karlsruhe, 1905. 8°.

Staus A. — Einfluss der Wärme auf die Indikatorfeder. Berlin, 1904. 8°.

V. — Kiel.

Ahlen L. v. — Beitrag zur Kenntnis der Polyneuritis alkoholica. Kiel, 1904. 8°.

Bädecker W. G. — Physiologische Anatomie einiger Liliaceenblätter. Kiel, 1903. 8°.

Ballo O. — Zwei schwere Fälle von Cholangitis. Kiel, 1904. 8°.

Bartelt E. — Ueber einen Fall von Tumor der grossen Ganglien. Kiel, 1904. 8°.

Bauer H. — Zur Aetiologie der Melaena neonatorum. Würzburg, 1905. 8°.

Behnstedt H. — Eiserner Haken in der rechten Lunge mit Hilfe der Bronchoskopie diagnosticiert und extrahiert. Kiel, 1904. 8°.

Benöhr M. — Ersatz der fehlenden Vena cava inferior teils durch die rechte, teils durch die linke erweiterte Cardinalvene. Kiel, 1904. 8°.

Id. — Fälle von subkutaner Nierenzerreissung. Kiel, 1904. 8°.

Berendes H. — Ueber Pfortaderthrombose. Kiel, 1903. 8°.

Blumenthal S. — Beitrag zur Lehre vom puerperalen Irresein. Kiel, 1903. 8°.

Bokelberg F. — Beitrag zur Lehre von den hysterischen Lähmungen. Kiel, 1904. 8°.

Bongartz A. — Ein Beitrag zur Kasuistik der Hirnhaemorrhagieen bei hereditären Syfilis der Neugeborenen. Kiel, 1903. 8°.

Boyksen G. — Ein Fall von Nekrosis patellae infolge technisch falscher Anwendung der Stauungshyperaemie nach Bier. Kiel, 1904. 8°.

Bracklo C. L. — Fälle von Peritonitis progrediens bei Perityphilitis suppurativa. Kiel, 1904. 8°.

Braeuning H. — Zur Kenntniss der Wirkung chemischer Reize. Kiel, 1904. 8°.

Brinkmann T. — Zwei Fälle von Exarticulatio coxae wegen tuberculöser Coxitis. Kiel, 1904. 8°.

Brodersen C. P. — Zur Kenntnis der chronischen Tabakvergiftung und der Lävulosurie. Kiel, 1903. 8°.

Bucholtz H. — Beitrag zur Lehre von der amyotrophischen Lateralsklerose. Kiel, 1903. 8°.

Burckhardt H. — Ein Fall von multipler Sklerose im Kindesalter. Kiel, 1904. 8°.

Burgdorf T. — Beitrag zur Casuistik der Lues spinalis. Kiel, 1904. 8°.

Calmsohn F. — Ein Beitrag zur Statistik der Tuberkulose im Kindesalter. Kiel, 1903. 8°.

Dittmer F. — Beitrag zur Aetiologie, Behandlung und Heilung der Fistula stercoralis. Oldesloe, 1903. 8°.

Dohrn E. — Ein Fall von retrograder Amnesie nach Strangulation. Kiel, 1903. 8°.

Dressel A. — Ein Fall von Tumor corporis callosi. Kiel, 1904. 8°.

Dubusc R. — Die β-Ketonsäureester in ihrem Verhalten gegen Chloraceton und Ammoniak. Kiel, 1903. 8°.

Eschenburg F. — Revolverschuss in den Mund, Verletzung des Norvus cervicalis II, Entfernung der Kugel vom Nacken aus. Kiel, 1904. 8°.

Evers A. — Zur Casuistik der retroperitonealen Tumoren. Kiel, 1903. 8°.

Falke W. — Ein Fall von Herzaneurysma wahrscheinlich auf luetischer Basis. Kiel, 1903. 8°.

Feldmann E. — Gastro-Enteroplastik nach vorausgegangener Gastrotomie. Kiel, 1903. 8°.

Fiedler M. — Chorea im Puerperium. Kiel, 1903. 8°.

Finzelberg W. — Operation eines nasopharyngealen Schädelbasisfibroms nach einer der Partschschen ähnlichen Methode. Kiel, 1904. 8°.

Fittje H. — Verblutung aus der durch zerfallendes Gumma eröffneten Pulmonalarterie. Kiel, 1904. 8°.

Fliedner F. — Dermoidkystom und Carcinom. Kiel, 1903. 8°.

Floer H. — Ueber drei Fälle von Pseudo-Appendicitis. Kiel, 1904. 8°.

Foerster R. — Zur Casuistik der kombinierten Morphio-Cocain-Psychose. Kiel, 1904. 8°.

Förtner R. — Zur Kasuistik der Pseudarthrosenoperation. Kiel, 1904. 8°.

Frank W. — Ueber Chorea gravidarum. Kiel, 1904. 8°.

Freyer P. — Ueber generalisirte Vaccine. Kiel, 1904. 8°.

Freyse R. — Ueber Xeroderma pigmentosum. Kiel, 1903. 8°.

Fricke H. — Ein Beitrag zur Frage der sarkomatosen Umwandlung glatter Muskelzellen in Uterusmyomen. Kiel, 1904. 8°.

Friederichs E. — Ueber die Jejunostomie als Voroperation für die Magenresektion. Kiel, 1904. 8°.

Fritze E. — Ein Beitrag zur Lehre von der vorgerückten Extrauterinschwangerschaft bei totem Kinde. Kiel, 1903. 8°.

Gerhards P. — Ueber psychische Störungen bei Chorea minor. Kiel, 1904. 8°.

Gerlach L. — Ueber die Blattentfaltung bei Stauden und Kräutern. Ein Beitrag zur Pflanzenmorphologie. Kiel, 1904. 8°.

Geyer F. — Ein Fall von Exostosis cartilaginea. Kiel, 1903. 8°.

Gleiss O. — Primärer Krebs des Ductus choledochus und des Pylorus. Kiel, 1904. 8°.

Gleitsmann H. — Ein Fall von progressiver Paralyse mit dauernder halbseitiger Lähmung nach einer Blutung im Bereich der capsula interna. Kiel, 1904. 8°.

Goetzcke P. — Beitrag zur Lehre von Melancholia attonita. Kiel, 1903. 8°.

Gondesen O. — Beobachtungen über den Geilungsverlauf der seit dem Jahre 1900 in der Kieler Chir. Klinik behandelten Fälle von Wirbelbrüchen. Kiel, 1903. 8°.

Gorgas H. — Drei Fälle von Resektion III Trigeminusastes am Foramen ovale. Kiel, 1904. 8°.

Graef H. — Komplizierte Fälle von Perityflitis. Kiel, 1904. 8°.

Grimm A. H. — Beiträge zur vergleichenden Anatomie der Compositenblätter. Kiel, 1904. 8°.

Grimm W. — Ueber Parotitis metapneumonica. Hamburg, s. a. 8°.

Gross W. — Ein Fall von Aneurysma der aufsteigenden Aorta. Kiel, 1903 8°.

Gülke H. — Seltenere Befunde bei der Radical-Operation von Inguinal-Hernien. Kiel, 1904. 8°.

Harms C. — Ein Beitrag zur Lehre von der Meningitis tuberculosa. Kiel, 1904. 8°.

Heise W. — Ueber einen Fall von Hysterie und Epilepsie mit tötlichem Ausgang. Kiel, 1903. 8°.

Heller S. — Untersuchungen über die natürlichen Gleichungen krummer Flächen. Göttingen, 1904. 8°.

Hendriksen H. — Ueber einen Fall von mal perforant du pied. Kiel, 1904. 8°.

Hesse F. — Ein Fall von Fractura pelvis mit Luxatio centralis. Kiel, 1904. 8°.

Heynemann T. — Casuistische Beiträge zur Kenntnis der Nagelerkrankungen. Kiel, 1904. 8°.

Hoch K. — Grundsätze der Syphilisbehandlung. Kiel, 1904. 8°.

Hoehne A. — Condensation zwischen Aldehyden und Ketonoxalestern. Kiel, 1904. 8°.

Kof C. — Ueber primäre Darmtuberkolose nach r. 15000 Sektionen. Kiel, 1903. 8°.

Hoffmann E. — Beitrag zur Lehre der Neuritis alkoholica. Kiel, 1904. 8°.

Hotze H. — Ein Fall von Achsendrehung des ganzen Jejunum und des oberen Ileumabschnittes bis zum Ansatz des Meckel'schen Divertikels um die eigene Mesenterialachse. Kiel, 1904. 8°.

Kaak A. — Ein Fall von « primarem » Myxocysto-Sarkoma Pericardii. Kiel, 1904. 8°.

Kaatz W. — Zur Casuistik der Medianen Halsfisteln. Kiel, 1904. 8°.

Kallenbach S. — Beitrag zum Verlauf der vorgeschrittenen Lungentuberkulose im Krankenhaus. Kiel, 1903. 8°.

Kaminski J. — Zur Casuistik der gekrenzten Lähmung. Kiel, 1903. 8°.

Kaselowski F. — Ein Fall von Polyposis recti. Kiel, 1904. 8°.

Keller H. — Ueber den Einfluss von Belastung und Lage auf die Ausbildung des Gewebes in Fruchtstielen. Kiel, 1904. 8°.

Keller J. — Zur Symptomatologie der Tumoren in den Centralwindungen. Kiel, 1903. 8°.

Kellersmann F. — Ein Fall von akuter Verwirrtheit bei Urämie. Kiel, 1904. 8°.

Keutner J. — Ueber das Vorkommen und die Verbreitung stickstoffbindender Bakterien im Meere. Kiel, 1904. 4°.

Kieserling O. — Zur Casuistik des Wangen-Carcinoms; seine Operation und der plastische Ersatz. Kiel, 1904. 8°.

Koch H. — Ein Fall von Gastroenterostomie bei Sanduhrmagen. Kiel, 1903. 8°.

Körner Th. — Der Begriff des materiellen Punktes in der Mechanik des 18 Jahrhunderts. Gera, 1904. 8°.

Küppers E. F. H. — Ueber die thermische Spaltung der Dichloraethane. Kiel, 1904. 8°.

Landwehrmann H. — Zur Kasuistik der Pylorus-Resektion. Kiel, 1904. 8°.

Laspeyres K. — Ein Fall von Distomum spathulatum (Leuckart). Kiel, 1904. 8°.

Leopold J. — Beiträge zur Aktinomykose des Halses. Kiel, 1903. 8°.

Lewin B. — Ein Fall von Lues cerebri mit schwerer Psychose unter dem Bild eines langdauernden Stupors. Kiel, 1903. 8°.

Lieske P. — Beiträge zur Kenntnis des Phenylpropargylaldehyds. Kiel, 1903. 8°.

Lorentz G. v. — Beitrag zur pathologischen Anatomie der « chron. Metritis ». Kiel, 1904. 8°.

Lorentzen G. — 77 Fälle von Appendicitis, behandelt in der Kieler chir. Klinik. Kiel, 1903. 8°.

Losehand O. — Ueber Kurven 16. Ordnung und 12. Klasse, die bei einem Problem der Enveloppentheorie auftreten. Göttingen, 1904. 8°.

Luig A. — Ueber Ablösung der Placenta bei normalen Sitze derselben in der Endzeit der Schwangerschaft und unter der Geburt. Kiel, 1904. 8°.

Lüpkes A. — Beitrag zur Stichverletzung des Rückenmarks. Kiel, 1904. 8°.

Massmann F. — Zwei Fälle von Gangrän des Colon transversum nach Pylorusresektion. Kiel, 1904. 8°.

Mau H. A. — Ueber Gastritis phlegmonosa. Kiel, 1904. 8°.

Meistring F. — Zur Casuistik der Exstirpation von Lebertumoren unter besonderer Berucksichtigung der Adrenalinwirkung. Kiel, 1904. 8°.

Melhorn W. — Die in der Kön. chir. Klinik zu Kiel in den Jahren 1899 bis 1. Juli 1903 behandelten Fälle von Spondylitis tuberculosa mit besonderer Berücksichtigung der Endergebnisse. Kiel, 1903. 8°.

Mentler O. W. — Ein Fall von Endocarditis mit Zerreissung mehrerer Mitralsehnenfäden. Kiel, 1903. 8°.

Meyer W. — Ein Fall von congenitaler Ectopia vesicae urinariae. Kiel, 1903. 8°.

Mislisch P. — Beitrag zur Casuistik der Chorea mit Psychose. Kiel, 1904. 8°.

Möller F. — Chronische Mesenteriitis. Kiel, 1904. 8°.

Moritz A. — Beitrag zur Lehre von der Pseudobulbärparalyse. Kiel, 1903. 8°.

Moses P. — Beitrag zur Syntomatologie der « Haematome der Dura mater ». Kiel, 1904. 8°.

Müller H. — Ein Beitrag zur Lehre vom induzierten Irresein. Kiel, 1904. 8°.

Müller P. — Ueber Schussverletzungen der Halswirbelsäule. Kiel, 1904. 8°.

Neddersen A. — Ein Fall von doppeltem Aortenbogen. Kiel, 1904. 8°.

Nissen W. — Ueber einen Fall von Tumor des dritten Ventrikels. Kiel, 1904. 8°.

Oster K. R. — Ueber das spätere Befinden der Frauen nach Geburt einer Blasenmole. Kiel, 1904. 8°.

Osterspey W. — Ein Fall von Enchondrom zweier Rippen und Metastase in der Haut. Kiel, 1904. 8°.

Petersen F. — Untersuchungen über den elektrischen Widerstand der Milch. Merseburg, 1904. 8°.

Pfister A. — Die geodätischen Linien einer Klasse von Flächen, deren Linienelement den Liouvilleschen Typus hat. Göttingen, 1904. 8°.

Plumeyer H. — Knochenimplantation bei Schädeldefecten. Kiel, 1903. 8°.

Popofsky A. — System und Faunistik der Acanthometriden der Planktonexpedition. Kiel, 1904. 8°.

Pürckhauer R. — Ueber einen Fall von traumatischer intraperitonealer Blasenruptur mit Heilung. Kiel, 1904. 8°.

Rackwitz C. — Vier Fälle von Angina Ludovici. Kiel, 1904. 8°.

Rath K. — Ein Lymphangiom des Blinddarms, Exstirpation, Heilung. Kiel, 1904. 8°.

Raven O. v. — Die Verwertung der funktionellen Nierenchirurgie für die Nieren- und Bauchchirurgie. Plön, 1904. 8°.

Reschop F. — Ein Fall von Volvulus der Flexura sigmoidea. Kiel, 1904. 8°.

Revenstorf W. — Zur operativen Therapie der Hämorrhoiden. Kiel, 1903. 8°.

Richter G. — Ein Fall von « centraler » Neurofibromatose mit multiplen Neurofibromen der Haut. Kiel, 1903. 8°.

Rieke H. — Beiträge zur Frage der Arteinheit der Streptokokken. Jena, 1904. 8°.

Rolf F. — Ein Fall von trophischen Störungen bei progressiver Paralyse. Kiel, 1904. 8°.

Rost C. — Ein Fall von progressiver Paralyse mit eigentümlichen Erscheinungen von Seelenblindheit. Kiel, 1903. 8°.

Rosenberger W. — Mehrere Fälle von chirurgischer Lues. Kiel, 1904. 8°.

Ruder C. — Ueber einige Abkömmlinge des Propargylaldehyds. Kiel, 1904. 8°.

Rudolfi E. — Die Molekulargrösse der Metallchloride. Kiel, 1904. 8°.

Sage A. — Ueber Syringomyelie mit genau halbseitig lokalisierter Hypalgesie und Thermohypaesthesie. Kiel, 1903. 8°.

Sartor O. — Beiträge zur Lehre von der männlichen Hysterie. Kiel, 1904. 8°.

Schilling. R. — Ein Fall von doppelseitiger Synostose des oberen Radius- und Ulnaendes. Kiel, 1904. 8°.

Schramm E. — Ueber sekundäre Bauchwandplastik nach Appendixoperationen. Kiel, 1904. 8°.

Schroeder H. — Beitrag zur Lehre von der Thomsen'schen Krankheit. Kiel. 1903. 8°.

Schüler H. — Ein Fall von schwerer narbiger Kieferklemme. Kiel, 1904. 8°.

Schulte E. — Ein Beitrag zur Lehre der chronischen progressiven Ophthalmoplegie bei progressiver Paralyse. Kiel, 1903. 8°.

Sieden F. — Hydrazone, Osazone und Hydrazonhydrate. Husum, 1903. 8°.

Siemerling E. — Psychiatrie im Wandel der Zeiten. Kiel, 1904. 8°.

Sommer H. — Zur Frage der Resection bei malignen Knochengeschwülsten der unteren Extremität. Kiel, 1904. 8°.

Stepf K. — Ueber Einwirkung von Chlor auf Salicylaldehyd. Kiel, 1903. 8°.

Stertenbrink J. — Ein Fall von Hemianopsie mit hemiopischer Pupillenreaktion, Hemiparesis und Hemichorea dextra. Kiel, 1904. 8°.

Streitwolf K. — Beiträge zur Kenntnis des Propargylaldehyds. Kiel, 1904. 8°.

Strupp G. — Ueber Multiple Sklerose. Kiel, 1903. 8°.

Tiedemann H. — Ein Beitrag zur Lehre von Delirien bei Pyämie. Kiel, 1903. 8°.

Trittelvitz B. — Beitrag zur Casuistik der Leberadenome. Kiel, 1904. 8°.

Uhlemann C. — Ein Fall von Wirbelfraktur und Kompressionsmyelitis. Kiel, 1903. 8°.

Versé B. — Beitrag zur Casuistik der Darmausschaltung. Kiel, 1904. 8°.

Viola J. — Zwei Fälle von multipler Sklerose. Kiel, 1903. 8°.

Voigt W. — Exstirpation eines Blasensarkoms unter Resektion der Symphyse. Kiel, 1904. 8°.

Völkel F. — Coecalhernie mit Darmperforation durch einen Dorn. Plön, 1904. 8°.

Wahn M. — Ueber das Auftreten von Psychosen nach Influenza. Kiel, 1903. 8°.

Wegener P. — Fünf Fälle von Ulcus ventriculi perforatum. Kiel, 1904. 8°.

Weissenborn E. — Radikaloperation der Retentio testis. Kiel, 1903. 8°.

Werner O. — Ueber Katarakt in Verbindung mit Sklerodermie. Kiel, 1904. 8°

Wisser K. — Ueber den angeblichen chemischen Transspirationsschutz der Pflanzen. Kiel, 1904. 8°.

Witte O. — Ueber extragenitale Primäraffecte. Berlin, 1903. 8°.

Wolf K. — Ueber den Ursprung der Elektrisierung beim Sprudeln der Luft durch Flüssigkeiten. Kiel, 1903. 8°.

VI. — Würzburg.

Auld S. J. M. — Zur Kenntnis der organischen Mercuri-Verbindungen. Würzburg, 1904. 8°.

Blackler M. B. — Beziehungen zwischen Körperfarbe und Konstitution von Oxyketonen und Oxyazokörpern. Würzburg, 1905. 8°.

Friederich A. — Beiträge zur Anatomie der Silikatflechten. Stuttgart, 1904. 8°.

Friederich G. — Elektrolytische Reduktion von Carbonsäuren und Carbonsäureestern. Würzburg, 1905. 8°.

Giloy F. — Beiträge zur Kenntnis intramolekularer Umlagerungen. Bonn, 1904. 8°.

Heimbucher C. — I. Ueber einige physicochemische Konstanten von Merkuro- und Merkurisalzen.

II. Ueber die Reduktion des Strychnins mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor. Würzburg, 1904. 8°.

Kanngiesser F. — Ueber Alter und Dickenwachstum von Würzburger Wellenkalkpflanzen. Würzburg, 1905. 8°.

Nietzold W. — Die Ueberlieferung der Diadochengeschichte bis zur Schlacht von Ipsos. Dresden, 1905. 8°.

Rausch v. Traubenberg H. F. — Ueber den Halleffekt des Wismuts bei hohen Temperaturen. Würzburg, 1905. 8°.

Runge O. — Ueber den Einfluss der Stellung von Methyl- und Nitrogruppen zum Methankohlenstoff auf den Farbcharakter der Triphenylmethanfarbstoffe. Würzburg, 1904. 8°.

Schmitt R. — Ueber einige Phenanthrenderivate. — Ueber des Caroten. Würzburg, 1904. 8°.

Schneller M. — Zur Bestimmung der Milchsäure im Weine. Würzburg, 1905. 8°.

Stahlecker E. — Untersuchungen über Thallusbildung und Thallusbau in ihren Beziehungen zum Substrat bei siliciseden Krustenflechten. Stuttgart, 1905. 8°.

Stoll O. — Beiträge zur morphologischen und biologischen Charakteristik von Penicilliumarten. Würzburg, 1905. 8°.

Thoma H. — Ein Beitrag zur Frage der Bestandteile des Kino. Würzburg, 1905. 8°.

Wertheimer M. — Experimentelle Untersuchungen zur Tatbestandsdiagnostik. Leipzig, 1905. 8°.

Zarnik B. — Ueber die Geschlechtsorgane von Amphioxus. Jena, 1904. 8°.

V. C.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª TRANSUNTI.
2ª MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XIV. (1892-1905). Fasc 9°, 2° sem.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIV. (1892-1905). Fasc. 5°-6°.
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-IV. Vol. V. Fasc. 1°-13°.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XI.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. 10; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*
ULRICO HOEPLI. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

RENDICONTI — Novembre 1905.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 19 novembre 1905.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Ricci. Sui gruppi continui di movimenti rigidi negli iperspazii . . . . . Pag. 487
Levi-Civita. Sulle funzioni di due o più variabili complesse . . . . . » 492
Reina e *Barbieri.* Rilievo planimetrico ed altimetrico di Villa Adriana eseguito dagli allievi della Scuola d'Applicazione per gl'Ingegneri in Roma (*) . . . . . » 499
Taramelli. In ricordo di Leopoldo Pilla . . . . . » »
Giambelli. Le varietà rappresentate per mezzo di una matrice generica di forme e le varietà generate da sistemi lineari proiettivi di forme (pres. dal Socio *Segre*) (**). . . . . »
Levi-Malvano. Gli idrati del solfato di berillio (pres. dal Socio *Paternò*) . . . . . » 502
Mameli. Reazioni per determinare la posizione dei gruppi $-NO_2$ e $-NH_2$ nei mononitro- ed aminoderivati dell'aldeide e dell'acido piperonilici (pres. *Id.*) . . . . . » 510
Minunni e *Ciusa.* Sull'ossidazione delle aldossime aromatiche con nitrito di amile (pres. *Id.*) » 518
Bruni e *Padoa.* Sulle condizioni di precipitazione e di soluzione dei solfuri metallici (pres. dal Socio *Ciamician*) . . . . . » 525
Carrasco e *Plancher.* Nuovo metodo per determinare il carbonio e l'idrogeno nelle sostanze organiche a mezzo dell'incandescenza elettrica (pres. *Id.*) (**). . . . . » 528
Checchia-Rispoli. Sull'Eocene di Chiaromonte-Gulfi in provincia di Siracusa (pres. dal Corrisp. *Di-Stefano*). . . . . » »
Van Rynberk. Ricerche sulla respirazione dei pesci (pres. dal Socio *Luciani*) . . . . » 530
Silvestri. Un nuovo interessantissimo caso di germinogonia (poliembrionia specifica) in un Imenottero parassita endofago con particolare destino dei globuli polari e dimorfismo larvale (pres. dal Socio *Grassi*) . . . . . » 534
Foà. Due nuovi Flagellati parassiti (pres. *Id.*) . . . . . » 542
Pieri. L'infezione da Anchilostoma per la via cutanea (pres. *Id.*) . . . . . » 547

CORRISPONDENZA

Apertura di un piego suggellato dei signori *Plancher* e *Carrasco* . . . . . » 555
Bullettino bibliografico . . . . . » »

(*) Questo lavoro sarà pubblicato nelle *Notizie degli Scavi.*
(**) Questa Nota verrà pubblicata nel prossimo fascicolo.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Pubblicazione bimensile. *Roma 3 dicembre 1905.* **N. 11.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 3 *dicembre* 1905.

Volume XIV.° — Fascicolo 11°

2° Semestre.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1905

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei · qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 3 *dicembre* 1905.

P. Blaserna, Presidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Astronomia. — *Osservazioni della nuova cometa Schaer fatte all'equatoriale di 39 cm. dell'Osservatorio astronomico al Collegio Romano.* Nota del Socio E. Millosevich.

La cometa fu scoperta a Ginevra il 17 novembre dall'astronomo Emilio Schaer in estrema vicinanza al polo. Per la sua posizione il moto in α era naturalmente enorme, nonchè quello in δ, locchè dimostrava che l'astro doveva essere vicinissimo alla terra, così che, per brevi dì, potè essere con fatica veduto ad occhio nudo. Attualmente la cometa ha perduto gravemente di splendore, ed il nucleo, che fu nei primi momenti fra la sesta e la settima grandezza, ora è appena di decima.

Il cielo sempre coperto non permise che assai poche osservazioni qua contenute.

1905 Nov. 18: 9^h31^m RCR.

Posizione approssimata della cometa

$$\alpha = 0^h53^m6^s.$$
$$\delta = 79°52'.$$

1905 Nov. 26:	$5^h48^m38^s$ RCR;	α app. com.	$23^h33^m22^s.51$ ($9^n.2301$);	δ app. com.	$+21°\ 8'22''.3$ (0. 5118)
» 26:	6 4 17 » ;	»	23 33 21. 87 (9. 1445);	»	+21 5 17. 7 (0. 5055)
» 28:	9 4 6 » ;	»	23 31 34. 91 (9. 3599);	»	+12 37 11. 5 (0. 6504)
» 28:	9 19 44 » ;	»	23 31 34. 28 (9. 4062);	»	+12 34 55. 4 (0. 6559)
» 32:	9 2 32 » ;	»	23 30 14. 43 (9. 3896);	»	+ 2 27 46. 9 (0. 7487)

Due delle quattro posizioni del 26 e 28 debbonsi al dott. Bianchi.

Fisiologia. — *Contributo alla fisiologia dei muscoli lisci.* Memoria del Socio A. Mosso.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle Memorie.

Matematica. — *Le varietà rappresentate per mezzo di una matrice generica di forme e le varietà generate da sistemi lineari proiettivi di forme.* Nota di Giovanni Z. Giambelli, presentata dal Socio C. Segre.

Come ho accennato nella mia Memoria: *Ordine di una varietà più ampia di quella rappresentata coll'annullare tutti i minori di dato ordine estratti da una data matrice generica di forme* « Mem. R. Ist. Lomb. » (3), 11, 1904 (1), i risultati in essa ottenuti per mezzo di semplici trasformazioni analitiche e geometriche possono fornire notevoli proposizioni di geometria. Nei § 1, 2 del seguente lavoro si dimostreranno alcuni nuovi teoremi generali di geometria analitica sulle varietà algebriche; nei § seguenti si esporranno i nuovi risultati che si deducono associando questi teoremi di geometria analitica a quelli della mia Memoria, applicando implicitamente alcune semplici proposizioni geometriche. Nel § 4 ho creduto opportuno farne delle applicazioni alle varietà generate da sistemi lineari proiettivi di forme per mostrare che lo studio di questo lavoro, di altri precedenti e di altri che pubblicherò in seguito, si debba considerare come un proseguimento nell'indirizzo di ricerche iniziate dal Cremona negli ultimi cinque capitoli della sua classica Memoria: *Preliminari di una teoria geometrica delle superficie*, « Mem. dell'Acc. delle scienze di Bologna », (2), 7, 1867.

(1) Mi pare opportuno ricordare che nelle due lettere inviate da L. Schäfli, il 23 aprile 1854 ed il 27 maggio 1854, a I. Steiner [cfr. *Der Briefwechsel zwischen I. Steiner und L. Schäfli* herausg. von I. H. Graf, Berna, 1896] si fa un cenno su queste varietà rappresentate per mezzo di matrici.

Alcuni teoremi sulle dette varietà, che si collegano con quelli dei § 2, 3 della mia Memoria, si trovano nei due importanti lavori del prof. A. Brill: *Ueber Elimination aus einem gewissen System von Gleichungen*, « Math. Ann. », 5, 1872. — *Ueber algebraische Korrespondenzen*, « Math. Ann. », 36, 1890.

La verifica poi accennata alla fine della mia Memoria (ultima nota della pag. 133 [33]) si può estendere ulteriormente, perchè il genere della curva C_1 (ivi considerata) coincide con una formola del sig. Stuyvaert (dedotta in modo affatto indipendente dai risultati di quella Memoria) comunicatami, quando aveva appena ricevuto gli estratti della mia Memoria.

1. Definizione del simbolo $\nabla_r^{(y;z)}$ e proprietà elementari relative. — Una formola di geometria analitica sopra i polinomii di forme.

Indicando per brevità con $\Delta_{(y;z)}$ l'espressione simbolica (operazione di polare) $\sum_{i=0}^{i=d} y_i \frac{\partial}{\partial z_i}$, si definirà

$$\nabla_r^{(y;z)} = \frac{1}{r!} [\Delta_{(y;z)}]^r \qquad (r = 0, 1, 2, \ldots).$$

Evidentemente $\nabla_0^{(y;z)}$ è un simbolo che non eseguisce alcuna operazione; cioè, se a è una forma (anche di ordine zero, cioè una costante) nelle $z_0, z_1, \ldots, z_d$, vale: $\nabla_0^{(y;z)} a = a$.

Rispetto a questo simbolo $\nabla_r^{(y;z)}$ è opportuno enunciare le seguenti proprietà fondamentali:

1ª. Essendo $a_0, a_1, \ldots, a_l$ forme nelle $z_0, z_1, \ldots, z_d$, vale la relazione:

$$\nabla_r^{(y;z)} (a_0 a_1 \ldots a_l) = \sum_i \nabla_{i_0}^{(y;z)} a_0 \cdot \nabla_{i_1}^{(y;z)} a_1 \ldots \nabla_{i_l}^{(y;z)} a_l,$$

ove la sommatoria è estesa a tutti i valori interi positivi zero incluso delle i, la cui somma è uguale ad r.

2ª. Essendo $a_0, a_1, \ldots, a_l$ forme nelle $z_0, z_1, \ldots, z_d$, vale la relazione:

$$\nabla_r^{(y;z)} (a_0 + a_1 + \cdots + a_l) = \nabla_r^{(y;z)} a_0 + \nabla_r^{(y;z)} a_1 + \cdots + \nabla_r^{(y;z)} a_l.$$

3ª. Si consideri l'ipersuperficie [1] $a = 0$, essendo a una forma nelle $z_0, z_1, \ldots, z_d$, coordinate omogenee di punto in uno spazio $[d]$. Se si designano pure con $z_0, z_1, \ldots, z_d$ le coordinate di un punto Z r^{plo} per l'ipersuperficie $a = 0$, allora $\nabla_i^{(y;z)} a$ è identicamente nulla quando $i = 0, 1, \ldots, r-1$; ed interpretando $y_0, y_1, \ldots, y_d$ come coordinate omogenee correnti di punto nello spazio $[d]$, $\nabla_r^{(y;z)} a = 0$ rappresenta l'equazione del cono di ordine r tangente all'ipersuperficie nel punto Z.

Dalle proprietà elementari ora esposte segue subito:

Teorema I. — *Si considerino le ipersuperficie $a_i = 0$ $(i = 0, 1, \ldots, l)$, essendo a_i una forma di ordine m_i nelle $z_0, z_1, \ldots, z_d$, coordinate omo-*

[1] Siccome qui occorre distinguere la concezione della forma a, colla concezione della totalità dei suoi zeri, si adopera la parola *ipersuperficie* invece di *forma*, come si suol fare. Nel seguito del lavoro non si avvertirà, dove occorra tener conto di questa osservazione molto ovvia.

genee di punto nello spazio $[d]$; *l'ipersuperficie* $a_i = 0$ *abbia poi nel punto* Z *la molteplicità* ϱ_i, *essendo* $\varrho_0, \varrho_1, \ldots, \varrho_l$ *numeri interi positivi zero incluso* (1). *Si designi con* $\Phi(a_0, a_1, \ldots, a_l) = \sum C_{i_0 i_1 \ldots i_l} a_0^{i_0} a_1^{i_1} \ldots a_l^{i_l}$ *un polinomio nelle* $a_0, a_1, \ldots, a_l$ ($C_{i_0 i_1 \ldots i_l}$ *sono coefficienti*), *dove nella sommatoria* $i_0, i_1, \ldots, i_l$ *variano in modo che le somme* $m_0 i_0 + m_1 i_1 + \cdots + m_l i_l$, $\varrho_0 i_0 + \varrho_1 i_1 + \cdots + \varrho_l i_l$ *non mutano al variare delle* $i_0, i_1, \ldots, i_l$, *per cui si può chiamare* m *il valore comune alle somme* $m_0 i_0 + m_1 i_1 + \cdots + m_l i_l$ *e chiamare* ϱ *il valore comune alle somme* $\varrho_0 i_0 + \varrho_1 i_1 + \cdots + \varrho_l i_l$. *Indicando pure con* $z_0, z_1, \ldots, z_d$ *le coordinate del punto* Z *e interpretando* $y_0, y_1, \ldots, y_d$ *come coordinate omogenee correnti di punto nello spazio* $[d]$, *l'equazione*

$$\Phi(\nabla_{\varrho_0}^{(y;z)} a_0, \nabla_{\varrho_1}^{(y;z)} a_1, \ldots, \nabla_{\varrho_l}^{(y;z)} a_l) = 0,$$

ossia l'equazione

$$\sum C_{i_0 i_1 \ldots i_l} (\nabla_{\varrho_0}^{(y;z)} a_0)^{i_0} (\nabla_{\varrho_1}^{(y;z)} a_1)^{i_1} \ldots (\nabla_{\varrho_l}^{(y;z)} a_l)^{i_l} = 0,$$

quando non è identicamente nulla, rappresenta il cono di ordine ϱ *tangente nel punto* ϱ^{uplo} Z *all'ipersuperficie* $\Phi(a_0, a_1, \ldots, a_l) = 0$ *di ordine* m.

2. Lemma sulle matrici. — Una formola di geometria analitica sulle varietà rappresentate coll'annullare una matrice di forme.

Lemma. — *Detto* $M(i_0, i_1, \ldots, i_r ; k_0, k_1, \ldots, k_r)$ *il minore di* $(r+1)^{simo}$ *ordine della matrice* $\|a_{ik}\|$ $(i = 0, 1, \ldots, m ; k = 0, 1, \ldots, n)$ *costituito dalle linee* $(i_0+1)^{sima}, (i_1+1)^{sima}, \ldots, (i_r+1)^{sima}$, *e dalle colonne* $(k_0+1)^{sima}, (k_1+1)^{sima}, \ldots, (k_r+1)^{sima}$, *se sono nulli tutti i minori di ordine* $r+2$ *contenuti in questa matrice* $\|a_{ik}\|$, *allora vale*:

$$\frac{M(i_0, i_1, \ldots, i_r ; k_0, k_1, \ldots, k_r)}{M(i_0, i_1, \ldots, i_r ; k'_0, k'_1, \ldots, k'_r)} = \frac{M(i'_0, i'_1, \ldots, i'_r ; k_0, k_1, \ldots, k_r)}{M(i'_0, i'_1, \ldots, i'_r ; k'_0, k'_1, \ldots, k'_r)},$$

dove $i'_0, i'_1, \ldots, i'_r$ *sono* $r+1$ *numeri tra loro distinti presi nella serie* $0, 1, \ldots, m$ *e dove* $k'_0, k'_1, \ldots, k'_r$ *sono* $r+1$ *numeri tra loro distinti presi nella serie* $0, 1, \ldots n$.

Si omette la dimostrazione di questo lemma, perchè essa si può ottenere immediatamente applicando notissimi teoremi di algebra.

(1) Evidentemente $\varrho_i = 0$ significa che l'ipersuperficie $a_i = 0$ non passa pel punto Z. Reputo superfluo ripetere tale osservazione nei seguenti casi analoghi di questo lavoro.

Indichiamo ora con $\|A\|$ la matrice generica di forme [1] nelle $z_0, z_1, \ldots, z_d$ definita da $\|a_{ik}\|$ $(i = 0, 1, \ldots, m\ ;\ k = 0, 1, \ldots, n\ ;\ n \geq m)$, con $\|\nabla^{(y;z)}A\|$ la matrice ottenuta dalla $\|A\|$ ponendo $\nabla_1^{(y;z)} a_{ik}$ in luogo di ciascuna delle forme a_{ik} $(i = 0, 1, \ldots, m\ ;\ k = 0, 1, \ldots, n)$. Con

$$M(i_0, i_1, \ldots, i_r\ ;\ k_0, k_1, \ldots, k_r\ ;\ \|A\|)$$

si designerà il minore di ordine $r+1$ $(0 \leq r \leq m)$ costituito dalle linee $(i_0+1)^{sima}, (i_1+1)^{sima}, \ldots, (i_r+1)^{sima}$ e dalle colonne $(k_0+1)^{sima}$, $(k_1+1)^{sima}, \ldots, (k_r+1)^{sima}$ della matrice $\|A\|$; similmente con

$$M(i_0, i_1, \ldots, i_r\ ;\ k_0, k_1, \ldots, k_r\ ;\ \|\nabla^{(y;z)}A\|)$$

si designerà il minore di ordine $r+1$ $(0 \leq r \leq m)$ costituito dalle linee $(i_0+1)^{sima}, (i_1+1)^{sima}, \ldots, (i_r+1)^{sima}$ e dalle colonne $(k_0+1)^{sima}$, $(k_1+1)^{sima}, \ldots, (k_r+1)^{sima}$ della matrice $\|\nabla^{(y;z)}A\|$. Indicheremo invece con

$$N(i_0, i_1, \ldots, i_r\ ;\ k_0, k_1, \ldots, k_{n-m+r}\ ;\ \|A\|)$$

il minore di ordine $m-r$ $(0 \leq r \leq m-1)$ ottenuto dalla matrice $\|A\|$ togliendo le linee $(i_0+1)^{sima}, (i_1+1)^{sima}, \ldots, (i_r+1)^{sima}$ e le colonne $(k_0+1)^{sima}, (k_1+1)^{sima}, \ldots, (k_{n-m+r}+1)^{sima}$; e si rappresenterà con

$$D_{j_1 j_2 \ldots j_{n-m}}$$

il determinante di ordine $m+1$, ottenuto dalla matrice $\|A\|$ togliendo le colonne $(j_1+1)^{sima}, (j_2+1)^{sima}, \ldots, (j_{n-m}+1)^{sima}$.

Interpretando le $z_0, z_1, \ldots, z_d$ come coordinate omogenee di punto nello spazio $[d]$, si designi per ora con $F_{j_1 j_2 \ldots j_{n-m}}$ l'ipersuperficie di equazione

$$D_{j_1 j_2 \ldots j_{n-m}} = 0$$

e con W_{r+1} $(0 \leq r \leq m)$ la varietà rappresentata coll'annullare tutti i minori di ordine $m-r+1$ contenuti nella matrice $\|A\|$. Essendo Z un punto generico di W_{m-r}, conveniamo d'indicare pure con $z_0, z_1, \ldots, z_d$ le coordinate di questo punto Z. Quindi se si pensano invece come coordinate omogenee correnti di punto le $y_0, y_1, \ldots, y_d$, in virtù di quanto si è detto sul simbolo $\nabla_r^{(y;z)}$ nel § precedente, l'ipersuperficie $F_{j_1 j_2 \ldots j_{n-m}}$ nel punto generico Z ammetterà come cono tangente l'ipersuperficie di equazione

$$(2)\qquad \begin{aligned} &\sum \pm M(i_0, i_1, \ldots, i_r\ ;\ k_0, k_1, \ldots, k_r\ ;\ \|\nabla^{(y;z)}A\|)\,\cdot \\ &\cdot N(i_0, i_1, \ldots, i_r\ ;\ j_1, j_2, \ldots, j_{n-m}, k_0, k_1, \ldots, k_r\ ;\ \|A\|) = 0, \end{aligned}$$

[1] Brevemente si può dire che la matrice è generica, quando i coefficienti delle forme sono lettere assoggettate a nessuna equazione, cioè del tutto tra loro indipendenti; cfr. poi il § 4 della mia citata Memoria.

dove nel primo membro la sommatoria è estesa a tutti i valori delle $i_0, i_1, \ldots, i_r$ e delle $k_0, k_1, \ldots, k_r$ per cui

1° $i_0 < i_1 < \cdots < i_{r-1} < i_r$, $k_0 < k_1 < \cdots < k_{r-1} < k_r$;

2° $i_0, i_1, \ldots, i_r$ è una disposizione di $r+1$ numeri della serie $0, 1, \ldots, m$; $k_0, k_1, \ldots, k_r$ è una disposizione di $r+1$ numeri della serie di $m+1$ numeri, che si ottiene dalla serie $0, 1, \ldots, n$ togliendo $j_1, j_2, \ldots, j_{n-m}$; il segno poi sarà $+$, oppure $-$, secondochè è di classe pari, oppure dispari, il minore

$$N(i_0, i_1, \ldots, i_r \,;\, j_1, j_2, \ldots, j_{n-m}, k_0, k_1, \ldots, k_r \,;\, \|A\|)$$

pensato come appartenente al determinante $D_{j_1 j_2 \ldots j_{n-m}}$.

Osserviamo che per il lemma precedente vale:

$$(3) \qquad \begin{aligned} &N(i_0, i_1, \ldots, i_r \,;\, j_1, j_2, \ldots, j_{n-m}, k_0, k_1, \ldots, k_r \,;\, \|A\|) = \\ &= N(0, 1, \ldots, r \,;\, j_1, j_2, \ldots, j_{n-m}, k_0, k_1, \ldots, k_r \,;\, \|A\|) \cdot \\ &\cdot \frac{N(i_0, i_1, \ldots, i_r \,;\, m-r, m-r+1, \ldots, n \,;\, \|A\|)}{N(0, 1, \ldots, r \,;\, m-r, m-r+1, \ldots, n \,;\, \|A\|)}. \end{aligned}$$

Siccome Z è un punto generico di W_{r+1} non possono essere tutti nulli i determinanti di ordine $m-r$ contenuti nella matrice $\|a_{ik}\|$ $(i = 0, 1, \ldots, m;$ $k = 0, 1, \ldots, m-r-1)$, quando ben inteso si pensino le $z_0, z_1, \ldots, z_d$ come coordinate del punto generico Z; quindi pensando sempre le $z_0, z_1, \ldots, z_d$ come coordinate di Z, il sistema di equazioni (nelle incognite omogenee x).

$$a_{0u} x_0 + a_{1u} x_1 + \cdots + a_{mu} x_m = 0 \qquad (u = 0, 1, \ldots, m-r-1)$$

ammetterà ∞^r soluzioni; perciò si potrà scegliere un sistema

$$b_{u0}, b_{u1}, \ldots, b_{um} \qquad (u = 0, 1, \ldots, r)$$

di $r+1$ soluzioni linearmente indipendenti. Per un noto teorema del prof. E. D'Ovidio [1] segue:

$$N(i_0, i_1, \ldots, i_r \,;\, m-r, m-r+1, \ldots, n \,;\, \|A\|) =$$

$$= \sigma \cdot (-1)^{i_0+i_1+\cdots+i_r} \cdot \begin{vmatrix} b_{0,i_0} & b_{0,i_1} & \ldots & b_{0,i_r} \\ b_{1,i_0} & b_{1,i_1} & \ldots & b_{1,i_r} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ b_{r,i_0} & b_{r,i_1} & \ldots & b_{r,i_r} \end{vmatrix},$$

[1] Cfr. il teorema del § II delle *Ricerche sui sistemi indeterminati di equazioni lineari*, « Atti della R. Acc. delle scienze di Torino », 12, 1877.

dove con σ si rappresenta un fattore di proporzionalità, che rimane costante al variare delle $i_0, i_1, \ldots, i_r$.

Questa formola associata alla (3) permette di scrivere la (2) così:

$$\sum_k \pm \left\{ \sum_i \mathrm{M}(i_0, i_1, \ldots, i_r \,;\, k_0, k_1, \ldots, k_r \,;\, \|\nabla^{(y;z)}\mathrm{A}\|) \cdot \right.$$

$$\left. \cdot \begin{vmatrix} b_{0,i_0} & \ldots & b_{0,i_r} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ b_{r,i_0} & \ldots & b_{r,i_r} \end{vmatrix} \right\} \cdot$$

$$\cdot \mathrm{N}(0, 1, \ldots, r \,;\, j_1, j_2, \ldots, j_{n-m}, k_0, k_1, \ldots, k_r \,;\, \|\mathrm{A}\|) = 0,$$

dove la sommatoria $\sum_i$ è estesa a tutti i valori delle $i_0, i_1, \ldots, i_r$ per cui $i_0 < i_1 < \cdots < i_{r-1} < i_r$, essendo $i_0, i_1, \ldots, i_r$ una disposizione di $r+1$ numeri della serie $0, 1, \ldots, m$, e dove la sommatoria $\sum_k$ è estesa a tutti i valori delle $k_0, k_1, \ldots, k_r$ per cui $k_0 < k_1 < \cdots < k_{r-1} < k_r$, essendo $k_0, k_1, \ldots, k_r$ una disposizione di $r+1$ numeri della serie di $m+1$ numeri, che si ottiene dalla serie $0, 1, \ldots, n$ togliendo $j_1, j_2, \ldots, j_{n-m}$; inoltre il segno è $+$, oppure $-$, secondochè è di classe pari oppure dispari, il minore

$$\mathrm{N}(0, 1, \ldots, r \,;\, j_1, j_2, \ldots, j_{n-m}, k_0, k_1, \ldots, k_r \,;\, \|\mathrm{A}\|)$$

pensato come appartenente al determinante $\mathrm{D}_{j_1 j_2 \ldots j_{n-m}}$.

Scrivendo in modo opportuno l'espressione del primo membro della formola precedente contenuta tra le $\}\{$, per mezzo del teorema sul prodotto di due matrici rettangolari, essa diventa uguale al determinante di ordine $r+1$

$$|b_{u0} \nabla_1^{(y;z)} a_{0v} + b_{u1} \nabla_1^{(y;z)} a_{1v} + \cdots + b_{um} \nabla_1^{(y;z)} a_{mv}|$$

$$(u = 0, 1, \ldots, r \,;\, v = k_0, k_1, \ldots, k_r).$$

Quindi il primo membro dell'equazione (2) non è altro che il determinante $\mathrm{D}_{j_1 j_2 \ldots j_{n-m}}$, quando in luogo di ciascun elemento a_{ik} ($i = 0, 1, \ldots, r$; $k = 0, 1, \ldots, n$) appartenente alle prime $r+1$ linee si ponga l'espressione

$$b_{i0} \nabla_1^{(y;z)} a_{0k} + b_{i1} \nabla_1^{(y;z)} a_{1k} + \cdots + b_{im} \nabla_1^{(y;z)} a_{mk},$$

pensando ben inteso le $z_0, z_1, \ldots, z_d$ come coordinate di Z.

Dal risultato ottenuto, per mezzo di alcune ovvie osservazioni e ponendo mente p. es. al teorema del § 6 della mia citata Memoria, possiamo facilmente enunciare:

Teoeema II. — *La varietà* W_1 *rappresentata coll'annullare la matrice generica* $\|a_{ik}\|$ $(i = 0, 1, \ldots, m\ ;\ k = 0, 1, \ldots, n\ ;\ n \geq m)$, *in cui le* a_{ik} *sono forme nelle* $z_0, z_1, \ldots, z_d$, *coordinate omogenee di punto nello spazio* $[d]$, *quando è* $d \geq (r+1)(n-m+r+1)$ $(0 \leq r \leq m)$ *ammette una varietà* W_{r+1} *di punti singolari* $\left(\frac{(n-m+r+1)!}{r!(n-m+1)!}\right)^{upli}$, *rappresentata coll'annullare tutti i minori di ordine* $m-r+1$ *contenuti nella matrice* $\|a_{ik}\|$ $(i = 0, 1, \ldots, m\ ;\ k = 0, 1, \ldots, n)$. *Si chiamino ora* $z_0, z_1, \ldots, z_d$ *le coordinate di un punto* Z *di* W_{r+1}, *punto generico e quindi tale, che la* $\|\nabla^{(y;z)}A, B\ ;\ r, m\|$, *pensata come una matrice di forme nelle* $y_0, y_1, \ldots, y_d$, *risulti pure una matrice generica. Col precedente simbolo* $\|\nabla^{(y;z)}A, B\ ;\ r, m\|$ *si è indicata, se è* $0 \leq r \leq m-1$, *la matrice di* $m+1$ *linee e di* $n+1$ *colonne, nella quale gli elementi della colonna* $(k+1)^{sima}$ $(k = 0, 1, \ldots, n)$ *sono:*

$$\begin{array}{c}
b_{00}\,\nabla_1^{(y;z)}\,a_{0k} + b_{01}\,\nabla_1^{(y;z)}\,a_{1k} + \cdots + b_{0m}\,\nabla_1^{(y;z)}\,a_{mk} \\
b_{10}\,\nabla_1^{(y;z)}\,a_{0k} + b_{11}\,\nabla_1^{(y;z)}\,a_{1k} + \cdots + b_{1m}\,\nabla_1^{(y;z)}\,a_{mk} \\
\cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\
b_{r0}\,\nabla_1^{(y;z)}\,a_{0k} + b_{r1}\,\nabla_1^{(y;z)}\,a_{1k} + \cdots + b_{rm}\,\nabla_1^{(y;z)}\,a_{mk} \\
a_{r+1,k} \\
a_{r+2,k} \\
\cdot \\
\cdot \\
\cdot \\
a_{mk},
\end{array}$$

dove con $z_0, z_1, \ldots, z_d$ *si devono intendere le coordinate del punto generico* Z *e dove*

$$b_{u0}, b_{u1}, \ldots, b_{um} \qquad (u = 0, 1, \ldots, r)$$

sono $r+1$ *soluzioni linearmente indipendenti del sistema di equazioni (nelle incognite* x*)*

$$a_{0u}\,x_0 + a_{1u}\,x_1 + \cdots + a_{mu}\,x_m = 0 \qquad (u = 0, 1, \ldots, m-r-1).$$

Il simbolo $\|\nabla^{(y;z)}A, B\ ;\ m, m\|$ *invece indica la matrice* $\|\nabla_1^{(y;z)}a_{ik}\|$ $(i = 0, 1, \ldots, m\ ;\ k = 0, 1, \ldots, n)$ *di* $m+1$ *linee e di* $n+1$ *colonne, dove con* $z_0, z_1, \ldots, z_d$ *s'intendono sempre le coordinate del punto generico* Z. *Il luogo delle tangenti alla varietà* W_1 *nel punto multiplo* Z *è la varietà di ordine* $\frac{(n-m+r+1)!}{r!(n-m+1)!}$ *rappresentata analiticamente nelle*

coordinate, correnti omogenee di punto, $y_0, y_1, \ldots, y_d$ *coll'annullare la matrice* $\|\nabla^{(y;z)} A, B; r, m\|$ (1).

Queste ricerche si possono spingere molto più oltre; posseggo già notevoli risultati, che forse pubblicherò in seguito.

Fisica terrestre. — *Sui risultati di due ascensioni meteorologiche di palloni-sonda compiute in Castelfranco Veneto nell'agosto 1905.* Nota di A. Pochettino, presentata dal Corrispondente A. Sella.

Dai risultati delle numerose esplorazioni dell'alta atmosfera compiute mediante i palloni-sonda specialmente negli Osservatorî di Tegel e di Trappes, si è potuto rilevare una grande variabilità coll'altezza sul livello del mare del gradiente termico verticale, il quale molto di rado si avvicina al valore che dovrebbe avere per una caduta adiabatica della temperatura, cioè di 1° per ogni 100 metri di dislivello; queste variazioni del gradiente termico non presentano alcuna regolarità, ma sono diversissime da località a località e dipendono, come è naturale, in modo essenziale dalla situazione meteorologica esistente al momento in cui si effettua l'osservazione.

In tutti i casi però ove si superano i 10,000 metri di altezza si possono notare diversi cambiamenti di segno del gradiente termico verticale: ordinariamente in basso fra 0 e i 2000 metri si ha un primo cambiamento di segno cui susseguono dei gradienti piccoli accennanti quasi ad una isotermia che ordinariamente si aggira intorno ai 4000 metri di altezza, man mano poi il gradiente ricresce nuovamente fino quasi a raggiungere talvolta il limite adiabatico e magari a superarlo, ciò fra i 6000 e i 9000 metri; al di sopra di questa zona il gradiente diminuisce nuovamente fino all'isotermia per poi cambiar di segno ed accennare addirittura a un accrescimento di temperatura col crescere dell'altezza.

Lasciando da parte la prima inversione che si verifica spesso entro i primi 2000 metri, quasi sempre, quando si riesca a far superare al pallone-sonda i 9000-10,000 metri di altezza, si riscontrano nuove inversioni di segno del gradiente termico che talvolta possono essere abbastanza considerevoli,

Sembra che di queste inversioni superiori ce ne siano due, una verso i 10-11000 metri, ed una verso i 18000, talvolta si verificano tutte e due contemporaneamente come per esempio ebbesi a riscontrare nell'Osservatorio

(1) La proposizione enunciata come applicazione geometrica verso la fine del § 9 della mia citata Memoria è stata stampata in modo inesatto, perchè nella 3ª linea di questa proposizione in luogo di *varietà dei punti* r^{upli} si deve leggere *varietà dei punti* $\left[\frac{(r+n-m)!}{(r-1)!\,(n-m+1)!}\right]^{upli}$.

di Tegel da un grafico ottenuto con un pallone-sonda lanciato il 31 luglio 1901.

Avendo avuto occasione di effettuare, per incarico del sig. direttore del R. Ufficio centrale di Meteorologia, due lanciate di palloni-sonda a Castelfranco Veneto (Treviso) nel mese di agosto di quest'anno, ed avendo in ambedue le occasioni potuto sondare l'atmosfera al di sopra dei 10000 metri, mi permetto di riferire qui i risultati ottenuti.

Il sistema di lancio usato fu quello ideato dal prof. Hergesell di Strasburgo, secondo il quale l'apparecchio registratore viene sollevato da un sistema *a tandem* di due palloni ad idrogeno in gomma attaccati uno sopra l'altro ad una ventina di metri di distanza; uno dei due, quello superiore, è maggiormente gonfiato del secondo, di modo che ad una certa altezza questo dilatandosi per la pressione del gas interno scoppia; tutto il sistema cade allora e il secondo pallone, ancora gonfio serve da paracadute. L'apparecchio registratore usato in tutte e due le volte è un baro-termo-igrografo a registrazione sul nerofumo del meccanico Bosch di Strasburgo, esso è contradistinto dal n. 60, il suo tamburo compie un giro completo in un'ora, possiede due termometri prontissimi, uno a tubo ed uno bimetallico, ciascuno di essi è contenuto in un doppio tubo metallico pulito, verticale, munito superiormente di un imbuto, di modo che grazie alla velocità [1] con cui si solleva il sistema viene assicurata una buona ventilazione ai corpi sensibili termometrici unitamente ad una ottima protezione contro l' irraggiamento del sole.

Non starò qui a descrivere tutto l'attrezzamento di tali palloni-sonda, trovandosene delle distesissime descrizioni in tutte le pubblicazioni riguardanti l'aeronautica meteorologica; passo quindi senz' altro a riferire qui i risultati dei due sondaggi.

La prima esperienza venne effettuata il 3 agosto mattina: essendo una giornata senza vento forte, e dovendo usare due involucri un po' deteriorati, decisi di gonfiare i due palloni non troppo e quasi allo stesso punto, temendo che uno squarcio improvviso rendesse troppo breve la durata dell'esperienza.

Il sistema venne mollato alle 9 antimeridiane con cielo sereno, vento in basso quasi nullo, pressione a 0° = 755 mm., temperatura = 26°,4, umidità relativa = 66 %. Per circa un quarto d'ora i due palloni si elevarono verticalmente, fino cioè ad un' altezza di 3500 metri circa, poi piegarono verso nord-est e in quella direzione navigarono per circa un altro quarto d'ora, finalmente verso le 9,30 e ad un'altezza di circa 7500 metri trova-

[1] La velocità è molto grande, prima perchè il *tandem* si fa partire con ambedue gli involucri gonfi, e poi perchè la resistenza dell'aria va diminuendo, in quanto che la densità dell'aria diminuisce, più presto di quello che la superficie dei palloni vada crescendo.

rono una corrente da nord-est che li spinse verso sud-ovest fino a che dopo poco vennero persi di vista mentre erano di nuovo quasi allo Zenith.

Alle ore 11,10 antimeridiane i due palloni scendevano, parzialmente gonfi ambedue, sulla località Lanzetta nei pressi di Lozzo Atestino (Padova); il grafico, in buonissime condizioni, venne fissato colla solita soluzione di gomma lacca in alcool.

Gioverà ora, prima di procedere all'esposizione dei risultati ottenuti in questa prima esperienza, esaminare la situazione meteorologica generale al mattino del giorno 3 agosto [1].

In Europa si avevano due centri di alta pressione a 762 mm.: uno sulla Baviera ed uno sulla Polonia, la pressione minima a 748 mm. trovavasi sul nord-ovest della Francia. Su tutta l'Italia il barometro era quasi livellato fra 759 e 760 mm., mentre un forte gradiente barometrico in direzione nord-ovest sud-est esisteva in Francia che trovavasi compresa fra l'isobara 748 e l'isobara 759.

Nelle 24 ore precedenti il barometro era salito leggermente a nord, prevalentemente disceso altrove, la temperatura diminuita generalmente a nord, irregolarmente variata altrove; nell'Italia settentrionale e centrale al nord della Sardegna e all'ovest della Sicilia si erano avuti temporali e pioggie.

Al mattino del 3 agosto il cielo era sereno sull'Italia meridionale e sul Veneto, vario o coperto altrove; gli Osservatorî del Veneto segnalavano in basso venti deboli o moderati settentrionali.

Per la traduzione del grafico ottenuto mi sono servito delle tabelle di graduazione relative all'istrumento adoperato, tabelle che mi vennero inviate dal R. Ufficio centrale di Meteorologia.

Nella tabella che segue sono consegnati i risultati così ottenuti: nella prima metà sono riportati i dati relativi all'ascesa, nella seconda quelli riguardanti la discesa; i numeri vennero rilevati dividendo il grafico in tante sezioni corrispondenti ai tempi uguali. Nella prima colonna P indica la pressione barometrica; T la temperatura dedotta dalla media dei dati registrati dai due termometri; A l'altezza sul livello del mare calcolata col metodo detto « per gradini » cioè calcolando le varie differenze di livello usando ogni volta due dati consecutivi di P e di T e poi sommando o sottraendo a seconda che si calcola A in salita o in discesa; U indica l'umidità relativa calcolata sulla curva tracciata dall'igrografo a capello annesso allo strumento.

L'ultimo tratto di registrazione non si usò perchè molto deteriorato dagli sbalzi compiuti dopo il primo urto a terra.

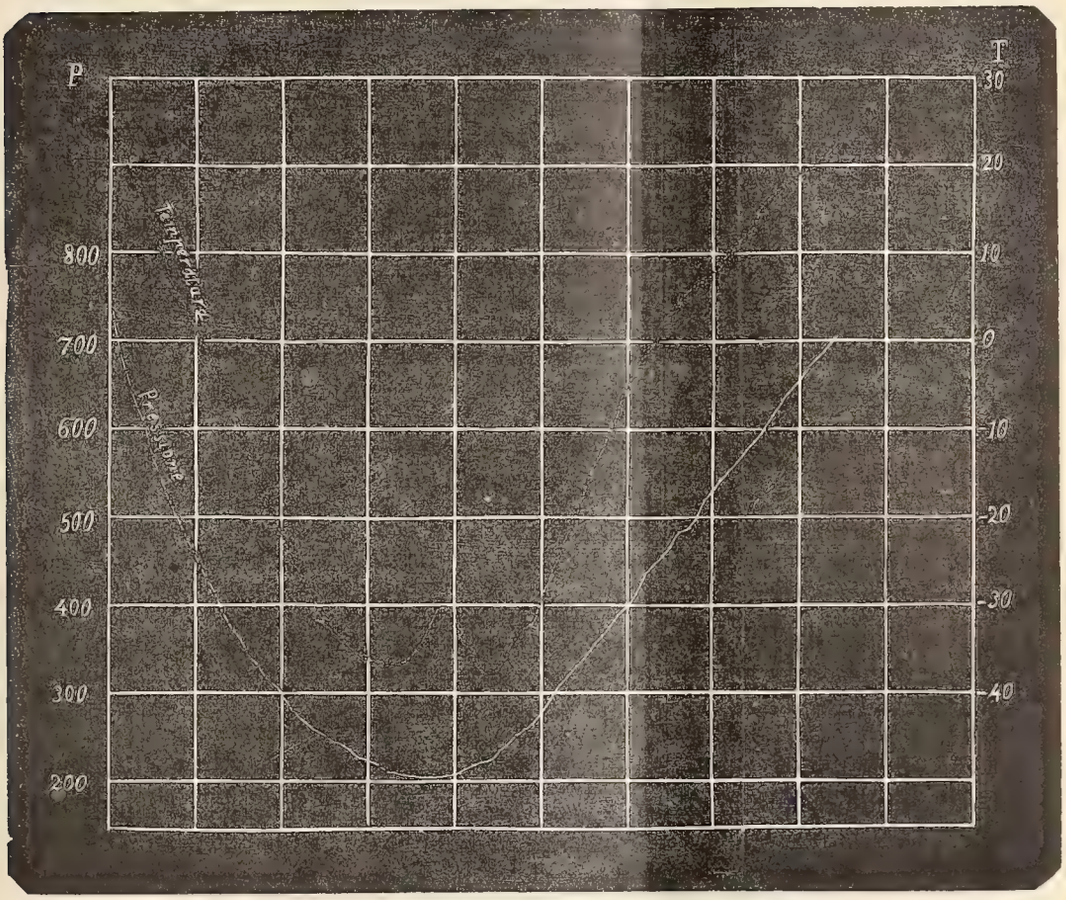
[1] Vedi Bollettino meteorologico giornaliero del R. Ufficio centrale di Meteorologia.

Ascensione internazionale del 4 agosto 1905.

SALITA				DISCESA			
P	T	A	U	P	T	A	U
755	26,4	41	66	209	— 30,5	10143	49
692	24,1	804	58	209	— 31,5	10143	50
654	20,2	1293	56	214	— 33,8	9976	46
628	17,1	1640	55	218	— 35,9	9847	49
605	15,3	1958	53	221	— 37,5	9752	52
570	13,9	2461	52	224	— 37,6	9669	49
548	10,3	2790	52	234	— 37,2	9367	43
520	7,2	3225	52	242	— 35,2	9134	46
498	5,0	3579	46	252	— 33,5	8776	43
476	3,1	3947	33	260	— 32,5	8556	43
454	1,4	4330	30	264	— 32,0	8458	46
433	— 0,4	4747	26	280	— 29,1	8029	46
418	— 2,3	5028	23	294	— 26,7	7657	46
396	— 4,4	5455	21	310	— 24,8	7272	49
376	— 6,3	5861	16	320	— 21,6	7040	47
364	— 9,1	6114	16	330	— 19,5	6812	46
344	— 12,1	6550	16	339	— 16,9	6609	43
334	— 15,7	6754	14	354	— 14,5	6282	43
320	— 17,1	7096	16	364	— 12,4	6087	49
310	— 18,9	7334	16	376	— 10,0	5840	52
300	— 22,0	7577	18	390	— 7,3	5557	46
284	— 24,8	7979	16	400	— 4,7	5359	44
274	— 26,0	8240	14	411	— 3,7	5145	46
266	— 27,7	8454	16	433	— 1,4	4731	49
258	— 29,7	8674	16	444	— 0,5	4530	50
252	— 31,1	8841	19	454	1,1	4351	52
246	— 32,6	9012	25	465	2,9	4158	55
242	— 33,9	9127	30	483	4,6	3849	55
234	— 34,7	9363	32	486	5,9	3798	56
228	— 35,4	9544	33	498	6,4	3598	56
224	— 36,0	9667	36	520	6,8	3243	58
221	— 36,3	9760	36	530	7,7	3086	58
214	— 36,3	9982	36	542	8,5	2902	62
210	— 36,5	10113	43	554	10,2	2700	62
209	— 36,3	10146	52	564	11,4	2571	63
207	— 35,8	10212	55	576	12,3	2395	63
205	— 34,0	10280	55	588	13,6	2222	58
205	— 32,1	10280	50	600	15,5	2051	58
202	— 30,6	10385	49	616	16,6	1827	58
—	—	—	—	634	17,2	1580	55
—	—	—	—	645	18,3	1443	58
—	—	—	—	656	19,0	1198	55
—	—	—	—	670	19,9	1016	53
—	—	—	—	680	20,5	888	58
—	—	—	—	691	21,4	750	58
—	—	—	—	704	22,3	589	62

Per rendere meglio visibile l'andamento della temperatura nella regione compresa fra i 10,000 e i *10,385* (altezza massima raggiunta dall'appa-

recchio) metri di altezza, riporto qui graficamente rappresentati i risultati di questa ascensione:



Dai numeri contenuti in questa prima tabella ho calcolato il gradiente termometrico per ogni 100 metri di dislivello coi metodi soliti ad usarsi in calcoli di questo genere, onde tener conto egualmente di tutti i valori ricavati partitamente dal grafico ottenuto dal registratore.

I risultati di questo calcolo sono riportati nella seguente tabella:

STRATO	GRADIENTE TERMOMETRICO PER 100 METRI		
	In salita	In discesa	Medio
da 0 a 1000	— 0,53	+ 0,63	0,58
» 1000 » 2000	— 0,73	+ 0,42	0,58
» 2000 » 3000	— 0,66	+ 0,57	0,62
» 3000 » 4000	— 0,56	+ 0,58	0,57
» 4000 » 5000	— 0,54	+ 0,79	0,67
» 5000 » 6000	— 0,48	+ 0,98	0,73
» 6000 » 7000	— 1,16	+ 0,98	1,07
» 7000 » 8000	— 0,88	+ 0,91	0,90
» 8000 » 9000	— 0,86	+ 0,52	0,69
» 9000 » 10000	— 0,41	— 0,85	—
» 10000 » 10500	+ 2,61	— 0,86	—

Come si vede dall'esame di questi numeri la prima inversione di temperatura non venne trovata, il gradiente adiabatico venne riscontrato fra i 6000 e i 6500 metri di altezza, finalmente fra i 10,000 e 10,500 metri venne trovata la importante inversione di temperatura, la cui scoperta forma uno dei risultati più interessanti delle ultime ricerche sull'esplorazione degli alti strati dell'atmosfera.

L'aver incontrato anche in questa esperienza questo strato di aria relativamente più caldo, mi sembra importante anche pel fatto che il sondaggio dell'atmosfera avvenne in un giorno sereno è vero, ma che susseguiva ad un periodo di 24 ore durante il quale si erano avuti grossi sconvolgimenti nell'atmosfera con temporali e pioggie su quasi tutta l'Italia superiore: sulla stazione stessa di Castelfranco si era avuto 19 ore prima un violentissimo temporale che aveva invaso proprio tutta la zona esplorata poi l'indomani col pallone-sonda. Ora che l'aria non si trovasse forse ancora in condizioni normali, si potrebbe rilevare dalla differenza dei valori del gradiente termico ottenuti dalle registrazioni compiute durante l'ascesa e quelli ottenuti coi dati registrati durante la discesa, sebbene il cielo si sia mantenuto sempre sereno, l'esperienza abbia durato quasi due ore sole e il movimento dell'aerostato sia in salita che in discesa si sia compiuto quasi con la stessa velocità, con che la ventilazione dei termometri si è effettuata quasi nelle stesse condizioni, sia durante la salita che durante la discesa.

La seconda lanciata di palloni-sonda ebbe luogo il 30 agosto alle ore 13, in modo che l'ascensione avesse luogo precisamente durante lo svolgersi dell'ecclisse di sole.

La situazione meteorologica generale si può riassumere così:

In Europa la pressione massima trovavasi sulla Russia settentrionale con 762 mm. su Arcangelo, sull' Europa centrale si aveva un'area ciclonica con centro a 739 mm. sulla Prussia orientale compresa fra due isobare 760 mm. di direzione ovest-nord-ovest sud-sud-est, una attraversante il Baltico presso Riga, l'altra corrente lungo la costa algerina dopo aver attraversato la Spagna. In Italia si aveva un piccolo minimo chiuso con centro a 752 mm. sul Veneto; nelle 24 ore precedenti il barometro era aumentato in tutta l'Italia superiore e media, rimasto stazionario nel mezzogiorno e leggermente diminuito all'estremo sud; la temperatura era diminuita sull'alta Italia e media, aumentata a sud; si erano avute pioggie a nord. Al mattino il cielo era sereno su tutta l'Italia settentrionale, sul versante adriatico e sulla Sicilia, coperto a sud. Si aveva un forte gradiente termico sull'Italia settentrionale specie sulla Valle Padana, essendo l'isoterma 14° disposta lungo le Alpi, e l'isoterma 20° lungo l'Appennino superiore.

L'apparecchio usato fu lo stesso adoperato nella precedente ascensione; questa volta il gonfiamento dei due involucri, trattandosi di gomma nuova, cioè mai prima d'allora adoperata per gonfiamenti, venne spinto molto più

oltre che non la volta precedente e regolato in modo da raggiungere un altezza anche maggiore.

I palloni vennero mollati alle ore 13,5 con cielo quasi assolutamente sereno, con leggeri cumuli bassi sui monti da nord-ovest a nord nord-est e qualche strato cumulo lontano verso sud-sud-est; vento in basso leggerissimo di ovest. Appena partito il sistema si diresse verso est lentamente innalzandosi con grande rapidità e presto si sottrasse alla vista. Sul modo con cui si effettuò l'ascensione poco si può dire e ciò per lo stato deplorevole in cui si rinvenne il grafico. I palloni scesero ad Unter Idrja, in Carniola (Austria); i contadini che li raccolsero sciuparono quasi completamente la registrazione asportandone il nerofumo; si potè solo decifrare a stento una parte del grafico del barografo e del termometro bimetallico per un tratto della salita. Da quel poco che si potè rintracciare risulta che il sistema raggiunse un'altezza rilevantissima tanto che la punta del barografo scese tanto in basso da impigliarsi con la punta che segna la linea di *repère* e non potè più registrare ulteriormente essendosi tutta contorta la leva amplificatrice.

Malgrado la manchevolezza dei dati che si potè raccogliere, credo opportuno riferirli perchè anche in questo giorno si potè avere la registrazione di un'inversione di temperatura notevole ad un livello molto più alto di quello a cui si era trovata nell'esperienza precedente e che corrisponderebbe alla seconda inversione registrata nell'esperienza compiuta nell'Osservatorio di Tegel e ricordata in principio. Il tratto pel quale si potè decifrare il grafico, malgrado la manomissione, corrisponde ad una durata di circa un'ora. Al solito il grafico venne diviso in spazî corrispondenti ad intervalli dî tempo eguali e sui dati così ottenuti si è calcolata la seguente tabella:

Ascensione internazionale del 30 agosto 1905.

P	T	A	Gradiente termico per 100 metri
750	24,0	41	—
634	14,8	1481	— 0,64
542	5,6	2783	— 0,70
460	— 0,4	4221	— 0,42
390	— 7,2	5524	— 0,52
340	— 10,6	6586	— 0,32
300	— 16,2	7538	— 0,58
261	— 20,5	8578	— 0,42
207	— 23,6	10451	— 0,17
187	— 25,8	11224	— 0,29
165	— 31,0	12121	— 0,54
127	— 34,7	13963	— 0,20
110	— 35,7	14964	— 0,11
100	— 36,2	15626	— 0,06
84	— 39,4	16828	— 0,26
68	— 40,2	18272	— 0,06
54?	— 37,2	19855?	+ 0,19
38?	— 37,8	22282?	— 0,02
30?	— 41,3	23899?	— 0,21 (1)

(1) La pressione relativa agli ultimi tre punti considerati è contrassegnata da un

Anche questa esperienza si è compiuta in un momento in cui l'atmosfera non poteva essere in condizioni normali, essendo stato il giorno precedente quasi continuamente piovoso ed essendosi sulla stazione svolte delle meteore temporalesche fino alle ore una del mattino del giorno 30. Ad ogni modo si rileva subito, se non addirittura un'inversione di temperatura, una diminuzione notevole nel gradiente termico, il quale continua a mantenersi molto basso fino ai 18,000 metri, ove si ha quasi all'isotermia e bruscamente verso il 20,000 metri subisce un cambiamento di segno accennando così ad una inversione di temperatura non così marcata come quella riscontrata nella precedente esperienza, ma pur sempre nettissima e indubbia. Un po' di dubbio rimane circa la vera altezza alla quale si è verificata questa inversione stante la poca sicurezza con cui si potè ricavare la pressione dalla quale quest'altezza venne dedotta, certo però che questa inversione si è incontrata in uno strato ad un'altezza superiore ai 18,000 metri sul livello del mare.

Fisica. — *Misura del coefficiente di attrito interno dell'aria a basse temperature.* Nota del dott. Silvio Chella, presentata dal Corrispondente A. Battelli.

Fisica. — *Radioattività dei fanghi di diverse sorgenti minerali del Lazio.* Nota del dott. C. Feliciani, presentata dal Corrispondente A. Sella.

Mineralogia. — *Datolite di Buffaure* (Val di Fassa). Nota di E. Tacconi, presentata dal Socio G. Strüver.

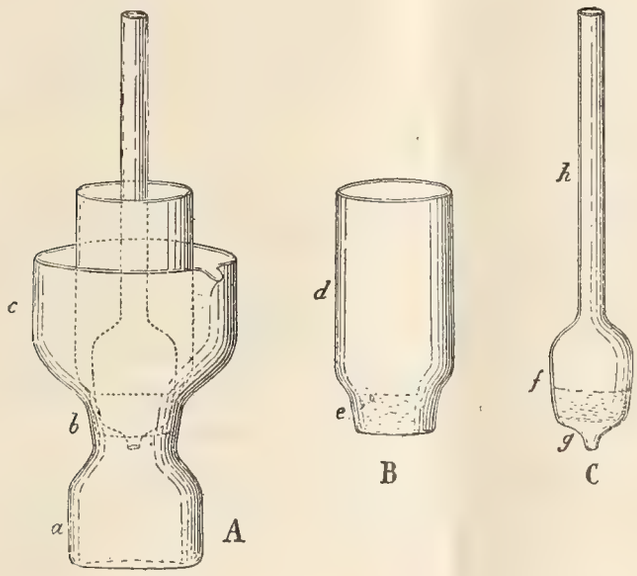
Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

---

punto interrogativo, perchè le esperienze di graduazione del barografo non si erano estese fino a pressioni così basse e le pressioni segnate vennero dedotte dal grafico di controllo per esterpolazione sulla curva di graduazione.

Mineralogia. — *Apparecchio per la separazione meccanica dei minerali.* Nota dell'ing. Enrico Clerici, presentata dal Socio G. Strüver.

L'apparecchio che ora propongo rammenta, in parte, l'idea costruttiva degli apparecchi Smeeth-Diller e Penfield; ma può servire tanto per separazioni semplici, quanto per quelle a ripetizione, sia con liquidi pesanti ottenuti per soluzione, come con liquidi ottenuti per fusione e specialmente con quelle sostanze che, riscaldate, passano gradatamente dallo stato di soluzione a quello di fusione.



È tutto di vetro, e si compone di tre parti staccate A, B e C. La prima A è formata da una boccetta *a* provvista di collo *b*, internamente smerigliato, che si prolunga con una larga espansione od imbuto cilindrico *c*. La seconda B è costituita da un pezzo cilindrico *d*, aperto ad ambedue le estremità, di cui quella inferiore *e* è smerigliata entro e fuori ed un po' ristretta e conformata in modo da potersi inserire esattamente nel collo *b*. La terza C è formata da un tappo cavo *f*, provvisto di una piccola apertura *g* in basso e prolungato superiormente in un cannello aperto *h*, che serve da manico: inserita nel pezzo B ne chiude l'estremità inferiore *e*.

L'apparecchio può essere costruito di diverse grandezze e la capacità è scelta in relazione alla quantità di materiale che si presume di dover trat-

tare e più ancora in relazione al liquido che si vuole impiegare. Poichè è specialmente destinato a separare minerali di densità compresa fra 3,5 e 5, per es. i minerali pesanti già ricavati da una sabbia quarzosa, ed i liquidi necessari sono molto costosi, si è indotti a ridurre per quanto è possibile la sua capacità.

Per adoperare l'apparecchio si versa il liquido nel recipiente A, ma senza riempirlo completamente; quindi si inserisce il pezzo B, e si introduce il materiale da trattarsi, preferibilmente già bagnato. Il liquido deve avere tale densità che tutto il materiale affondi. Allora mettendo l'apparecchio sopra un cartone d'amianto scaldato al disotto, oppure in un bagno ad acqua, la cui temperatura è più facile a regolare, si provoca l'evaporazione del solvente o del più volatile dei componenti e perciò un graduale aumento di densità del liquido.

Per effetto del riscaldamento si stabilisce in senso al liquido una attiva circolazione alla quale ben presto partecipano i minerali meno pesanti. Alcuni indicatori, opportunamente scelti ed affondati fin da principio col materiale da trattare e che sono pure essi portati in circolazione o che arrivano a galleggiare stabilmente, servono ad avvisare del momento in cui devesi sospendere il riscaldamento.

Dopo un po' di riposo il materiale resta diviso in due porzioni, una che sta al fondo di *a*, l'altra che galleggia entro il cilindro *d*. Si applica allora il tappo C, tenendo il cannello *h* col pollice e col medio e otturando la sommità coll'indice finchè il foro inferiore *g* abbia oltrepassato le particelle galleggianti. Lasciando poi entrare liberamente il liquido nella cavità del tappo, questo può essere applicato esattamente alla estremità inferiore del pezzo B il quale ora può essere tolto da A recando parte del liquido e tutta la porzione galleggiante. Dopo aver pulito B e C ed aver raccolto in una capsula la porzione galleggiante, si riuniscono le lavature pel ricupero del liquido e si torna ad inserire il pezzo B per continuare la separazione ripetendo le operazioni descritte.

Si intende che ogni qualvolta col progredire della concentrazione del liquido il livello di questo si sia abbassato di troppo, conviene aggiungere altro liquido. La pratica ha poi dimostrato essere utile che nello spazio fra *c* e *d* il liquido sia sempre più alto che nell'interno di *d*, e che invece la densità sia minore in *c* che in *d*, la qual cosa è facile di ottenere.

Chimica. — *Sull'etere etilico triclorurato 1-2-2.* Nota di GIUSEPPE ODDO ed EFISIO MAMELI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In una Nota precedente intorno a questa sostanza, pubblicata circa due anni addietro [1], ne descrivemmo il modo di preparazione per clorurazione diretta dell'etere etilico e le proprietà; e ne studiammo inoltre il comportamento rispetto al calore — a pressione ordinaria o elevata — rispetto agli acidi cloridrico e solforico, all'acqua, alla potassa, agli alcooli metilico, etilico e propilico; e con la sintesi sia dell'etere triclorurato medesimo, impiegando il metodo generale di Wurtz e Frapolli, sia di alcuni dei prodotti, che ne abbiamo ricavato, come l'idrato e l'alcoolato di bicloroaldeide, confermammo per tutti le formole di costituzione ricavate analiticamente.

Abbiamo continuato ancora le ricerche su questa interessante sostanza, allo scopo di estenderne la descrizione del comportamento generale, ed in questa Nota completeremo anzitutto lo studio dell'azione della potassa e descriveremo successivamente l'azione della soluzione di bisolfito sodico, dell'ammoniaca secca, della polvere di magnesio e di zinco per cercare di ottenere i composti organo-metallici analoghi a quelli di Grignard, i tentativi di riduzione eseguiti allo scopo di cercare d'ottenere l'etere etilico biclorurato 2·2 non ancora conosciuto, l'azione del mercaptane e il biclomonotioacetale $CHCl_2 . CH\begin{cases} SC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases}$ che ne deriva, quella del fenato sodico e l'etilfenildicloroacetale, e finalmente il prodotto d'addizione che fornisce con la piridina; riservandoci di continuare ancora questo studio sul comportamento generale.

Azione della potassa.

Nella nostra prima Nota abbiamo già descritto che facendo agire sull'etere triclorurato la soluzione di potassa al 50 % in condizioni diverse, contrariamente a quanto aveva asserito Godefroy [2], non si forma mai l'etere biclorovініletilico $CCl_2 = CH . O . C_2H_5$ (che noi preparammo invece facilmente decomponendo all'ebollizione l'etere triclorurato), bensì una mescolanza complessa di altri prodotti, che allora non descrivemmo. Completiamo ora quelle ricerche.

(1) Gazz. Chim. ital., *33*, II, 373.
(2) Comptes rendus, CII, *2*, 869.

Quando si mescolano a temperatura ordinaria l'etere triclorurato con la soluzione di KOH al 50 % (1 mol.) anche agitando nulla si vede di notevole: i due liquidi col riposo ritornano facilmente a separarsi e soltanto dopo cinque minuti si osserva intorbidamento dello strato inferiore, che è l'acquoso. Facendo bollire a ricadere, dopo 5-15 minuti la reazione del miscuglio è diventata acida. Lasciando allora raffreddare, lo strato inferiore si va rapprendendo in massa cristallina; l'olio, che costituisce lo lo strato superiore, un po' oscuro, mostra un volume minore di quello primitivo. Trattando con acqua il prodotto di due preparazioni identiche, eseguite ciascuna con gr. 50 d'etere triclorurato, la massa cristallina si discioglie e dall'olio (gr. 37) e dalla soluzione acquosa abbiamo separato col processo descritto nella prima Memoria, a proposito dell'azione dell'acqua sull'etere triclorurato [1], i medesimi prodotti che in quel caso, e visibilmente in uguali rapporti. L'azione della soluzione di potassa sull'etere triclorurato è dunque uguale a quella dell'acqua; differiscono soltanto per la durata per completarsi: questa richiede più di un'ora, l'altra invece pochi minuti.

Analogamente si comporta la soluzione acquosa di etilammina.

Azione della soluzione di bisolfito sodico.

Si comporta come la soluzione di potassa e l'acqua: agitando in imbuto a rubinetto etere triclorurato con soluzione satura e fresca di bisolfito, i due liquidi si emulsionano leggermente, ma poi ritornano a separarsi e si sviluppa abbondantemente anidride solforosa. Ripetendo il trattamento con altra quantità di soluzione di bisolfito, cessa a certo punto lo sviluppo di anidride e rimane sempre una discreta quantità di olio. Da questo, come dalla soluzione acquosa, separammo i medesimi prodotti e in quantità sensibilmente uguali che nell'azione dell'acqua e della soluzione di potassa.

Azione dell'ammoniaca.

La corrente di ammoniaca secca passando attraverso la soluzione d'etere triclorurato in etere assoluto provoca subito la formazione d'un precipitato bianco paglierino voluminoso, che va lentamente e continuamente aumentando, e lo sviluppo dalla massa di un odore, che somiglia molto al piridico. Se dopo poche ore s'interrompe l'azione e si filtra, per separare il precipitato formatosi, nel liquido filtrato con o senza ulteriore azione dell'ammoniaca continua a depositarsi del precipitato, il quale per lungo riposo cristallizza in forme cubiche a tramoggia.

[1] L. c., pag. 393.

Noi abbiamo fatto reagire l'ammoniaca su tale soluzione eterea sia a temperatura ordinaria che a ricadere; ed abbiamo anche variato nelle diverse esperienze la durata dell'azione per 24, 48 ore e in ultimo anche per cinque mesi, saturando il liquido etereo con ammoniaca ad intervalli d'una settimana: il comportamento si mantiene sensibilmente lo stesso; il precipitato continua a depositarsi anche dopo lungo tempo che si è sospesa l'azione dell'ammoniaca; come pure se si scaccia l'etere e si abbandona a sè l'olio oscuro residuale; o meglio e completamente subito se alla soluzione eterea filtrata si aggiunge altro etere assoluto.

In ogni caso, separato per filtrazione il liquido etereo dal precipitato, questo veniva lavato con altro etere assoluto, e la soluzione eterea totale, dopo il tempo voluto, veniva lavata prima 2-3 volte con acqua e poi altrettante volte con acqua acidulata con acido cloridrico, che provocava, specialmente nella preparazione durata più a lungo, la separazione d'una sostanza nera amorfa. Sostanza analoga si separava dalle acque di lavaggio acide alcalinizzandole, ed un poco anche evaporando le acque alcaline.

Soluzione eterea. — Disseccata su cloruro di calcio, venne distillata a pressione ridotta e poi ordinaria. Il prodotto principale era acetale bicloruro, in quantità più notevole quando si sospese l'azione dopo 24 ore, e con un rendimento minore (gr. 74 da gr. 250 di tricloroetere) quando si prolungò l'azione per cinque mesi. Inoltre si ottenne scarsa quantità di miscela di liquidi a p. e. inferiore e superiore a 181-184°, e in tutte le distillazioni abbondanti residui di aspetto resinoso, solubili in alcool, dai quali non si ricava alcun prodotto cristallizzato.

Precipitato bianco formatosi nella soluzione eterea. — È molto abbondante, d'odore quasi piridico; se ne scioglie però pochissimo in alcool assoluto, anche bollente: il residuo insolubile è cloruro ammonico. Dalla soluzione alcoolica venne scacciato il solvente sino a secchezza, il residuo venne di nuovo spossato con alcool assoluto e dopo avere scacciato di nuovo l'alcool, trattato con acqua, che ne sciolse soltanto una parte. L'altra è insolubile in tutti i solventi organici, eccetto che in alcool metilico ed etilico, dalle quali soluzioni viene precipitata con etere sotto forma di fiocchi oscuri, che raccolti e asciugati costituiscono una polvere nera, la quale all'analisi dette le seguenti percentuali:

C	38,27
H	5,76
N	11,40
Cl	26,66

Sciogliendo in acido cloridrico, filtrando e riprecipitando con ammoniaca varie volte, si ottenne sempre una sostanza nera, d'aspetto resinoso,

che conservava i caratteri di solubilità descritti sopra. La soluzione cloridrica dà con cloruro di platino e con cloruro d'oro dei precipitati fioccosi, sempre amorfi.

Analogamente si comportarono il precipitato ottenuto alcalinizzando sia la soluzione acquosa sudetta, sia le acque acide di lavaggio della soluzione eterea, come pure il residuo scarso ottenuto evaporando le acque alcaline di lavaggio della medesima soluzione.

La formazione abbondante d'acetale biclorurato, nel primo tempo specialmente, dimostra che le prime fasi dell'azione dell'ammoniaca secca si svolgono nel seguente modo:

$$\begin{array}{l} CH\,Cl_2 \\ | \\ CH\,Cl \\ | \\ O-C_2H_5 \end{array} + 2NH_3 = \begin{array}{l} CH\,Cl_2 \\ | \\ CH.NH_2 \\ | \\ O-C_2H_5 \end{array} + NH_4Cl$$

$$2\begin{array}{l} CH\,Cl_2 \\ | \\ CH.NH_2 \\ | \\ O-C_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH\,Cl_2 \\ | \\ CH.OC_2H_5 \\ | \\ O.C_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} CH\,Cl_2 \\ | \\ CH.NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{array}$$

analogamente a quello che abbiamo descritto nella prima Memoria a proposito degli acetali misti; però il prodotto azotato, che dovrebbe ottenersi, non è stabile e concorre in massima parte a dare origine a quelle complesse sostanze azotate, di aspetto resinoso e carattere basico, che abbiamo finora isolato. Studieremo se altre condizioni possano modificare l'andamento di questa seconda parte della reazione migliorandone i risultati.

Azione del magnesio.

Il magnesio in polvere non agisce direttamente sull'etere triclorurato a freddo. A caldo, dopo un'ora d'ebollizione a ricadere, si ottenne la maggior parte del tricloroetere inalterato, assieme a piccole porzioni bollenti a temperatura inferiore e superiore a 170-175°.

In presenza di solventi indifferenti, come etere etilico e benzolo anidri, col contatto prolungato e agitando non avviene reazione a freddo e nemmeno in presenza di piccole quantità di iodio. A caldo in soluzione in etere anidro reagiscono molto lentamente, come mostra la piccola quantità di una sostanza bianca polverulenta, costituita da cloruro di magnesio, che si va depositando; ma la maggior parte della polvere di magnesio e del tricloroetere anche dopo 50 ore d'ebollizione rimane inalterata, e si ricava solo un po' di liquido a p. e. 180-185°. Questo risultato non si modifica per la presenza di piccole quantità di iodio.

In benzolo a ricadere si sviluppano HCl e vapori aldeidici. Dopo quattro ore d'ebollizione, separato il magnesio, che rimane in massima parte inalterato, e distillato il liquido, si riottiene la maggiore porzione di tricloroetere inalterato e inoltre piccole quantità di prodotto che bolle a temperatura inferiore, e una discreta quantità di dicloroacetale.

Azione dello zinco.

Più facilmente della polvere di magnesio agisce quella di zinco. Riscaldando con essa direttamente l'etere triclorurato, incomincia subito una energica reazione con sviluppo di torrenti di HCl e di vapori — tra i quali più abbondanti quelli della bicloraldeide, che si può raccogliere più o meno idratata — e formazione di un'abbondante massa di resina voluminosa, la quale riempie subito l'apparecchio.

Mettendo invece a contatto i due corpi in presenza d'etere anidro, nel rapporto di una molecola per un atomo, a freddo non reagiscono, anche agitando per qualche tempo. Riscaldando a ricadere, dopo circa 20′ avviene una viva reazione: il liquido entra in ebollizione rapida, diventa torbido, di colore giallastro oscuro, che si rende sempre più intenso, fino a diventar nero. Iniziata che sia questa reazione, prosegue, anche senza bisogno di riscaldamento, per circa 10′; poi si mitiga o cessa del tutto: ma si ravviva alquanto ritornando a riscaldare; però lo zinco sparisce in massima parte nella prima fase, e anche dopo parecchie ore d'ebollizione ne resta ancora quasi la metà inalterato. Durante la reazione non si constatò sviluppo di gas o vapori.

Il comportamento della soluzione eterea non è però tale da autorizzarci a ritenere che si sia formata la combinazione organo-zincica, che cercavamo di preparare:

$$\begin{array}{l} CHCl_2 \\ | \\ CH.Zn\,Cl \\ | \\ O.C_2H_5 \end{array}$$

con o senza molecola di etere, analoga a quelle organo-magnesiache di Grignard. Difatti:

1. Se si filtra il prodotto della reazione e dalla soluzione si scaccia il solvente e si distilla a pressione ridotta, avviene la decomposizione energica come nell'azione diretta della polvere di zinco, con sviluppo di gas e vapori, tra i quali quelli della bicloroaldeide, in gran parte idratata, ed un po' d'acetale biclorurato.

2. Poichè Bernardo Oddo [1] ha trovato per il primo, e poco tempo

[1] Questi Rendic., XIII, 2° sem, fasc. 5, 100 (1904) e Gazz. chim. ital., *34*, II. 420.

dopo Sachs [1], che i composti organo-magnesiaci si addizionano alle basi terziarie dando prodotti che valgono a separarli e caratterizzarli, noi sperammo di poter dimostrare con questo metodo l'esistenza del composto organo-zincico ricercato; ma i risultati furono negativi. Quando nella soluzione eterea, rapidamente travasata, del prodotto della reazione si fa cadere goccia a goccia agitando quella del pari in etere anidro di 1 molecola di piridina pura, si forma subito un precipitato, che in parte poi si ridiscioglie e in parte si deposita nelle pareti e sul fondo del pallone, di colorito oscuro, vischioso. Dopo una notte non aveva mutato aspetto e così dopo due ore di riscaldamento a b. m. Raccogliemmo allora rapidamente su filtro il precipitato, lo lavammo con altro etere assoluto e lo disseccammo a pressione rarefatta su acido solforico e paraffina: si ottenne a questo modo biancastro, polverulento in parte e polverizzabile, e riscaldato incominciò a divenire pastoso a 150° e fuse completamente a 170-175° in un liquido giallo-rossastro.

I risultati d'analisi ci diedero però valori che si avvicinano di più a quelli d'un prodotto d'addizione molecolare di piridina e $ZnCl_2$, anzichè del composto organo-zincico ricercato. Difatti due determinazioni di Zn diedero 27,86 e 28,21 %, e una determinazione di Cl 25,94 %, mentre per:

$$\begin{array}{l} CHCl_2 \\ | \\ CH.Zn.Cl.(C_2H_5)_2O \\ | \\ O.C_2H_5 \end{array}$$

si calcola % Zn 20,64 e Cl 33,56; e per $C_5H_5N.ZnCl_2$ si ha % Zn 30,36 e Cl 32,91.

3. *Azione dell'acqua.* — Trattammo con ghiaccio pesto il prodotto della reazione tra lo zinco e l'etere triclorurato in presenza di etere anidro, acidificammo con soluzione diluita di acido solforico e separammo lo strato acquoso dall'etereo. Eseguendo sull'una e sull'altra soluzione il solito processo d'estrazione, abbiamo separato come prodotto principale acetale biclorurato, assieme a piccole quantità d'idrato di bicloraldeide, del prodotto di addizione di 1 mol. di bicloraldeide con 2 di alcoolato p. e. 110-111° e piccole quantità di prodotto a p. e. superiore a 184°. Nessuna traccia di prodotto che avesse la composizione dell'etere biclorurato, che avrebbe dovuto formarsi se fosse esistito veramente in soluzione il composto organo-zincico analogamente ai composti organo-magnesiaci di Grignard, nei quali l'azione dell'acqua, come è noto, sostituisce — MgI con H.

I medesimi risultati si ottennero facendo prima passare nella soluzione eterea del prodotto una corrente di HCl secco e trattando poi con acqua.

[1] Ber. Deut. chem. Gesell., *37*, 3088 (1904).

4. *Azione delle aldeidi.* — Sia l'aldeide acetica che la benzoica in soluzione nell'etere anidro versate su quella anch'essa eterea del prodotto della reazione tra Zn ed etere triclorurato, rimangono inalterate tanto a temperatura ordinaria che dopo due ore di riscaldamento a ricadere. Trattando difatti con acqua, si riottengono le aldeidi assieme ai prodotti descritti nel saggio terzo.

Riduzione. — Abbiamo cercato di togliere all'etere triclorurato 1. 2. 2. l'atomo di cloro in posizione 1, il quale, come abbiamo visto in tutto il suo comportamento, è meno stabilmente legato nella molecola, per preparare l'etere biclorurato 2. 2., non ancora conosciuto:

$$\begin{array}{l} CHCl_2 \\ | \\ CHCl \\ | \\ O.C_2H_5 \end{array} + H_2 = \begin{array}{l} CHCl_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ O.C_2H_5 \end{array} + HCl$$

che non avevamo potuto ottenere col metodo precedente. I risultati non sono però ancora decisivi.

Abbiamo tentato questa riduzione sia con polvere di Zn o di Mg e corrente di HCl secco, o con Zn e acido acetico direttamente o in presenza d'etere assoluto. Assieme a varî prodotti di decomposizione, tra i quali predomina la bicloraldeide, abbiamo ottenuto spesso una frazione bollente tra 80 e 90° alla pressione di cm. 10 di Hg, i cui dati d'analisi si avvicinano sensibilmente a quelli voluti per il corpo che cercavamo. La purificazione però ci è riuscita finora difficile, forse perchè è un corpo facilmente decomponibile. Ritorneremo ad occuparcene in altro lavoro.

Azione del mercaptane.

Bicloromonotioacetale.

$$CHCl_2 . CH < \begin{array}{l} SC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{array}$$

Quantità equimolecolari d'etere triclorurato e mercaptane etilico vennero riscaldate a ricadere a bagno maria: dopo pochi minuti incominciarono a svolgersi lentamente fumi di HCl, che continuarono anche dopo 11 ore di ebollizione, nel qual tempo la volatilità del liquido andò sempre diminuendo, sino a tal punto che anche immergendo il pallone in acqua bollente nulla ricadeva. Il liquido giallo-rossastro ottenuto fu distillato a pressione ordinaria sino a 190° — e non si riuscì a separare alcun prodotto definito — e il residuo a pressione rarefatta: così tra 110-125° a mm. 20-30 di Hg si

raccolse una discreta frazione, la quale all'analisi diede risultati concordanti per quelli richiesti per l'acetale misto ossigenato solforato:

$$CHCl_2 . CH < \begin{matrix} SC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$$

Difatti: Sostanza gr. 0,3395: AgCl gr. 0,4796
Sostanza gr. 0,2360: $BaSO_4$ gr. 0,2650.

	Trovato %	Calcolato per $C_6H_{12}OCl_2S$
Cl	34,92	34,91
S	15,42	15,79

Per la scarsa quantità di prodotto, di cui abbiamo potuto disporre, non ne abbiamo potuto continuare lo studio, per osservare principalmente se esso si comportasse col riscaldamento prolungato come gli acetali misti ossigenati soltanto.

Descriveremo in altra Memoria l'azione dell'idrogeno solforato, la quale, diremo fin da ora, si svolge alquanto lentamente anche a caldo.

Azione del fenato sodico.

Etilfenildicloroacetale.

$$CHCl_2 . CH < \begin{matrix} OC_6H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$$

Siamo riusciti a prepararlo nel miglior modo non per azione diretta del fenolo, bensì facendo agire in soluzione nella benzina anidra l'etere tricloruro sul fenato sodico anidro, che preparammo secondo le indicazioni di De Forcrand [1], e riscaldando per circa un'ora. Il prodotto della reazione fu lavato prima con acqua per asportare il cloruro sodico formatosi, poi con soluzione diluita d'idrato sodico, per asportare il fenolo rimasto inalterato, e finalmente di nuovo con acqua. Il liquido di colorito rosso-bruno, così ricavato, disseccato su cloruro di calcio, venne distillato a pressione ridotta: tra 165-170° a 40 mm. di Hg, si ottenne una frazione abbondante, i cui dati d'analisi corrisposero a quelli della formola sopra indicata.

I. Sostanza gr. 0,3190: CO_2 gr. 0,5970, H_2O gr. 0,1539.
II. Sostanza gr. 0,2680: AgCl gr. 0,3321.
III. Sostanza gr. 0,3142: AgCl gr. 0,3905.

	Trovato %			Calcolato per $C_{10}H_{12}O_2Cl_2$
	I.	II.	III.	
C	51,04	—	—	51,07
H	5,39	—	—	5,15
Cl	—	30,64	30,72	30,17

[1] Ann. de Ch. et de Phys., *30*, 60 (1893).

Quest'acetale reagisce energicamente con acido nitrico, si combina col bromo dando un composto solido bianco, decolora il permanganato potassico. È insolubile in acqua, solubile in alcool e si decompone facilmente, anche se conservato in vaso chiuso e al riparo dalla luce.

Azione della piridina.

Facendo reagire la piridina sull'etere triclorurato (1 mol.: 1 mol.) in soluzione d'etere assoluto, si ha la formazione lenta di un precipitato rosso oleoso, che, separato, lavato con etere e sciolto in acqua, dà con cloruro di platino un precipitato giallo-aranciato, polverulento. Questo, purificato dall'acido cloridrico diluitissimo, cristallizza in finissimi aghi dello stesso colore, riuniti in mammelloni, p. f. 208-209° con decomposizione. L'analisi ha condotto alla formola seguente (1):

$$(CHCl_2 . CHCl . O . C_2H_5 + C_5H_5N)_2 . PtCl_4 .$$

Gr. 0,3013 di sostanza diedero gr. 0,0685 di Pt.

	Trovato %	Calcolato per $C_{18}H_{24}O_2N_2Cl_{10}Pt$
Pt	22,73	22,93

Lo stesso precipitato oleoso trattato in soluzione acquosa con cloruro d'oro, fornisce un bel precipitato giallo, pesante, che purificato in maniera uguale, fonde a 92-93° e corrisponde alla formola:

$$(CHCl_2 . CHCl . O . C_2H_5 + C_5H_5N) . AuCl_3 .$$

Gr. 0,2534 di sostanza diedero gr. 0,0900 di Au.

	Trovato %	Calcolato per $C_9H_{12}ON_6Au$
Au	35,51	35,21

Facendo agire la chinolina sull'etere triclorurato nelle medesime condizioni della piridina, si ha un precipitato bianco sporco, il quale in breve diventa giallo e si deposita sulle pareti e sul fondo sotto forma di ciuffi cristallini. Esso però non è altro che cloridrato di chinolina, come ci ha mostrato il cloroplatinato (giallo-cromo, lunghi aghi p. f. 224° con decomposizione e Pt trovato 27,08 %. calcolato per $(C_9H_7N . HCl)_2 . PtCl_4 . 2H_2O$ 27,67 %) (2).

Un prodotto d'addizione del tricloroetere con la chinolina non fu rintracciato nemmeno nelle acque madri eteree.

(1) Un composto d'addizione analogo abbiamo pure ora ottenuto, in una prova preventiva, con l'etere etilico biclorurato di Lieben $CH_2Cl . CHCl . OC_2H_5$, che nelle stesse condizioni dà un bel precipitato giallo debolmente aranciato, p. f. 195-200°, l'analisi del quale ci condusse alla formola $(CH_2Cl . CHCl . O . C_2H_5 + C_5H_5N)_2 . PtCl_4$. Vedi inoltre altri composti analoghi: Litherscheid, Annalen, *330*, 118 e Oddo e Cusmano, Gazz. chim. ital., *35*, I, 54.

(2) Beilstein, Handb. org. Ch., III, Auf., IV, 248.

Chimica. — *Sulla fermentazione della guanina.* Nota di C. Ulpiani e M. Cingolani, presentata dal Socio E. Paternò.

In un nostro precedente lavoro sul meccanismo biochimico della fermentazione dell'acido urico [1] avevamo constatato che il batterio dell'acido urico non attaccava menomamente la guanina. In questo lavoro abbiamo voluto ricercare se la guanina, che è pure, come l'acido urico, un prodotto del metabolismo animale, e si ritrova come tale nel letame, nei prodotti delle putrefazioni, ecc., potesse subire un processo fermentativo per opera di qualche altro microrganismo non ancora noto. Tale studio acquistava un certo interesse come contributo alle nostre conoscenze sulla circolazione dell'azoto dal punto di vista biologico.

Nostro primo pensiero è stato quindi la ricerca e l'isolamento di un tale microrganismo, e mercè un procedimento, che in seguito descriveremo, siamo riusciti ad isolare dal letame di colombaia un batterio ben caratterizzato, il quale attacca la guanina, la scinde, ossia ne produce la fermentazione. Soluzioni acquose sature di guanina, sterilizzate, se vengono innestate con questo microrganismo allo stato di coltura pura, e mantenute a 30°-35°, già dopo 2-3 giorni non danno più affatto la reazione caratteristica della guanina, che prima dell'innesto davano nettissima, mentre il liquido diventa dapprima opalescente e poi leggermente intorbidato. La reazione della guanina consiste, come si sa, nello svaporare sino a secchezza in capsula di porcellana, dopo aggiunta di qualche goccia di acido nitrico, il liquido in cui è sciolta: si ottiene così un residuo giallo che per aggiunta di qualche goccia di potassa diventa rosso: la reazione è sensibilissima, e svela tracce minime di guanina. Le stesse soluzioni acquose sature di guanina sterilizzate ma non innestate col microrganismo in parola, lasciate a sè, danno ancora nettissima dopo 7-9 mesi la suddetta reazione.

Un'osservazione da noi fatta e ripetutamente confermata, e che ci sembra interessante, è la seguente: come il batterio dell'acido urico non attacca la guanina nè si sviluppa nel liquido di coltura alla guanina, così il microrganismo da noi isolato, che fermenta la guanina, non esercita la benchè minima azione sull'acido urico, nè si sviluppa menomamente nel liquido di coltura all'acido urico, quantunque per alcuni caratteri morfologici e colturali assomigli all'altro batterio.

In questo nostro lavoro non abbiamo potuto eseguire la ricerca quantitativa dei prodotti della fermentazione della guanina con quella esattezza

[1] Gazz. Chim. Italiana, 1904, p. 2ª.

con la quale avevamo studiato la fermentazione dell' acido urico, perchè abbiamo riscontrato un'insuperabile difficoltà nella scarsissima solubilità della guanina nell'acqua: ciò non pertanto i risultati ottenuti nella ricerca qualitativa ci hanno sufficientemente dimostrato il procedimento della fermentazione stessa. I prodotti, che si ottengono costantemente in questa fermentazione, sono: anidride carbonica, urea e guanidina, per cui ci crediamo autorizzati, dopo i nostri studî sulla fermentazione dell' acido urico, ad impiantare per la fermentazione della guanina la seguente equazione:

$$C^5H^5N^5O + 2H^2O + O^4 = 3CO^2 + CO(NH^2)^2 + CNH(NH^2)^2$$

Isolamento del batterio della guanina.

Il metodo seguito per isolare questo batterio è stato il seguente: del letame di colombaia venne stemperato in acqua in un pallone, e dopo alcuni giorni, quando si notò un manifesto movimento fermentativo nel pallone, vennero eseguiti dei passaggi successivi in serie, dapprima in palloncini contenenti il medesimo materiale sterilizzato, e poi in tubetti contenenti una soluzione satura di guanina e tracce di sali (fosfato sodico, cloruro sodico e solfato potassico). Già dopo 24 ore il liquido diventava opalescente e leggermente intorbidato, e dopo 2-3 giorni non dava più la reazione della guanina, che presentava invece nettissima lo stesso liquido di altri tubetti di controllo non innestati. Facendo quindi le piastre in agar e da queste nuovamente passaggi in liquido alla guanina, si è potuto isolare un batterio, che in coltura pura, innestato in una soluzione satura di guanina, alla temperatura di 33-35°, la fermenta completamente in 2-3 giorni.

Caratteri morfologici.

Il microrganismo isolato presenta caratteri morfologici che lo fanno ascrivere alla classe dei cocco-batterî: è rappresentato prevalentemente da forme a corti bastoncini, lunghi circa 2 μ, con le due estremità rigonfiate e più rifrangenti, piuttosto grossi e tozzi, nettamente capsulati: queste forme viste in direzione verticale assumono l'aspetto di grossi cocchi isolati e capsulati: si presenta pure sotto forma di grossi filamenti lunghi 6-8 μ, risultanti da 3-4 segmenti abbastanza netti e distinti, forniti di un' unica capsula, e tali filamenti aumentano di numero con l'invecchiare della coltura. Inoltre anche per questo microrganismo, come fu osservato per quello dell' acido urico, mano mano che le colture s'invecchiano, specialmente in quelle costituite da soluzioni sature di guanina e sali, si notano dei fenomeni di manifesta batteriolisi. Infatti al secondo giorno dall'innesto si osserva che prendono la prevalenza sulle forme bacillari isolate, le forme filamentose, che possono considerarsi regressive e cominciano a comparire dei corpuscoli protoplasmatici piccolissimi, amorfi, inattivi, che si colorano fortemente, il cui numero

va sempre aumentando con l'invecchiare della cultura, sino a che al settimo-ottavo giorno, quando le culture si manifestano sterili, le forme bacillari sono quasi totalmente scomparse e non si vedono che ammassi dei suddetti corpuscoli protoplasmatici amorfi.

Il microrganismo non resiste alla decolorazione con il metodo di Graam; esso è mobilissimo: specialmente le forme tipiche a corti bastoncini sono dotate di movimenti vivacissimi, ma anche le forme filamentose hanno movimenti abbastanza vivaci a zig-zag; si colora bene e presto con la fucsina (liquido di Zielh) e con il violetto di genziana, assumendo una colorazione uniforme: con la prima colorazione specialmente si mette nettameute in evidenza la capsula.

Caratteri colturali.

Colture a piatto. — In agar-agar dà dopo 2-3 giorni colonie piccole, rotonde, bianche, umidicce, piuttosto pianeggianti, a contorno regolare, senza aloni periferici: dopo dieci giorni si presentano più ingrandite ma senza modificazioni notevoli. Osservate al microscopio le colonie risultano costituite da una massa finamente granulosa, omogenea, a bordo finamente seghettato e piccolo centro più spesso e rifrangente, irregolare.

In gelatina, pure in coltura a piatto, dà colonie che presentano presso a poco gli stessi caratteri, solo che sono più piccole. La gelatina non viene fluidificata.

Strisciamento su agar. — Nell'agar-agar solidificato a becco di flauto dà luogo a formazione di colonie grandi, staccate, rotonde, bianco-azzurrine, pianeggianti, a contorno netto, omogenee, che già al secondo giorno confluiscono a formare una patina bianca, continua, sottile, umidiccia, liscia: l'acqua di condensazione s'intorbida.

Colture liquide. — Si sviluppa assai bene e rapidamente nel brodo peptonizzato, intorbidandolo uniformemente, formando un deposito polveroso nel fondo e un velo azzurrognolo sottilissimo, ma assai evidente, in superficie, senza però dar luogo a formazione di fiocchetti sospesi.

Si sviluppa pure bene, ma più lentamente nel peptone puro, e benissimo e presto nel peptone alla guanina, intorbidandolo, e formando deposito sul fondo, ma senza velo in superficie.

Se si innesta con tale microrganismo un liquido costituito da soluzione acquosa satura di guanina con aggiunta di una piccolissima quantità di sali, si osserva che la soluzione, limpida prima dell'innesto, dopo un giorno si fa opalescente, al 2°, leggermente s'intorbida, e, massime al 3° giorno, non dà più menomamente la reazione della guanina, mentre al 6°-7° giorno i passaggi fatti da queste culture riescono sterili.

Non si sviluppa menomamente nel liquido costituito da soluzione satura di acido urico e sali.

Ricerca qualitativa.

Volendo studiare il modo come procede la fermentazione e quindi la demolizione della molecola della guanina, noi ci siamo dovuti contentare di ricerche solo qualitative dei prodotti della fermentazione, poichè per quanti tentativi abbiamo fatto non ci è stato possibile di eseguire con precisione un dosaggio quantitativo di essi a causa della scarsissima solubilità della guanina. Siamo però riusciti ad isolare i prodotti ultimi della fermentazione adoperando grandi quantità di soluzione satura di guanina.

Dopo alcune prove preliminari più in piccolo, i risultati delle quali corrispondono esattamente a quelli della ricerca, che ci accingiamo a descrivere, abbiamo preparato in un grande boccione un liquido costituito da 8 litri di acqua distillata in cui era disciolto circa un grammo di guanina, più una piccola quantità dei sali necessari al ricambio materiale del microrganismo.

Tale liquido, di debolissima reazione alcalina, dopo essere stato sterilizzato, venne innestato con il Batterio della guanina, e tenuto in termostato a 35°. Dopo 6 giorni il liquido era leggermente intorbidato, non dava più affatto la reazione della guanina e presentava invece reazione alcalina molto più evidente e spiccata che prima dell'innesto. In esso fu dimostrata la presenza di CO^2, facendo gorgogliare aria, privata di anidride carbonica per ripetuti lavaggi in soluzione concentrata di KOH, prima traverso il liquido stesso e poi traverso una soluzione limpida di barite, che s'intorbidò fortemente.

Il liquido di fermentazione svaporato sino a secchezza lasciò un residuo, solo in parte solubile nell'alcool assoluto: dalla soluzione alcoolica cristallizzò una sostanza bianca, splendente in lunghi aghetti prismatici, fondenti a 32°, che per il suo aspetto cristallografico, per le sue proprietà e specialmente per i caratteri del precipitato bianco voluminoso, che dava con soluzione di nitrato mercurico, noi identificammo per *urea*.

La seguente determinazione d'azoto, che noi ne eseguimmo, ci confermò la sostanza essere urea: infatti gr. 0,0832 della sostanza dettero mgr. 38,72 di azoto, ossia:

Per cento

Azoto trovato	Calcolato per $CO(NH^2)^2$
46,54	46,66

La parte del residuo insolubile in alcool venne disciolta in acqua e trattata con una soluzione satura a freddo d'acido picrico: si ottenne così un precipitato giallo voluminoso che venne cristallizzato. Per la sua forma cristallina a lamelle [1], per il modo come era stato ottenuto, per il suo punto

[1] V. Emick-Monatsch. XII, 25.

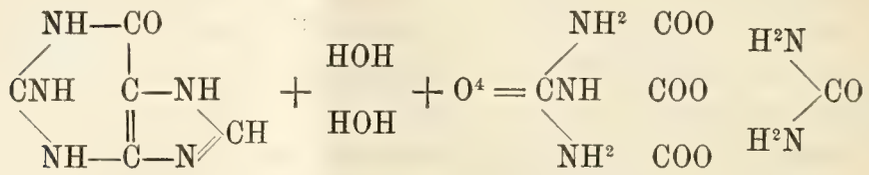
di fusione a 276°, supponendo fosse *picrato di guanidina*, ne facemmo una determinazione di azoto, che confermò pienamente la nostra supposizione: infatti gr. 0,1084 della sostanza dettero mgr. 32,2 di azoto, ossia:

Per cento	
Azoto trovato	Calcolato per $CH_5N_3 . C_6H_2OH(NO_2)^3$
29,9	29,2

Perciò i prodotti ultimi della fermentazione della guanina sono rappresentati da CO^2, *urea* e *guanidina*, e quindi tale fermentazione può essere rappresentata con la seguente equazione chimica:

$$C^5H^5N^5O + 2H^2O + O^4 = CO(NH^2)^2 + CNH(NH^2)^2 + 3CO^2 .$$

Possiamo quindi concludere che anche in questo caso, come nella fermentazione dell'acido urico, si tratta evidentemente di due processi, uno idrolitico, mercè il quale si distaccano i due gruppi laterali della molecola della guanina sotto forma l'uno di guanidina, l'altro di urea, e un processo ossidativo, mercè del quale l'asse tricarbonico centrale viene completamente bruciato:



Che questa sia una vera e propria fermentazione è provato sia dal fatto che lo sviluppo del microrganismo è enorme nel liquido di coltura costituito da una soluzione satura di guanina e sali, e raggiunge il suo massimo al 2° giorno dall'innesto, sia dal fatto che già al 2°-3° giorno di coltura scomparisce completamente nel detto liquido la reazione sensibilissima della guanina, il che dimostra che questa è stata completamente scissa per opera del batterio.

Chimica. — *Elettrosintesi nel gruppo degli ossimido-eteri.* Nota di C. Ulpiani e G. A. Rodano, presentata dal Socio E. Paternò.

In prosecuzione agli studî sull'accoppiamento degli anioni nell'elettrolisi dei sali degli eteri organici, abbiamo voluto tentare se anche nel gruppo dei nitroso-eteri avvenisse questa sintesi elettrolitica.

Perciò abbiamo sottoposto all'elettrolisi i sali dell'etere ossimido-malonico, dell'etere α-ossimido-propionico e dell'etere α-ossimido-butirrico.

Di questi eteri furono portati all'elettrolisi le soluzioni dei sali: sale sodico dell'etere ossimido-malonico, sali potassici degli eteri α-ossimido-propionico ed α-ossimido-butirrico:

$$\begin{array}{c} COOC^2H^5 \\ | \\ C = NONa \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array} ; \quad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C = NOK \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array} ; \quad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ C = NOK \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array}$$

E crediamo di esser giunti ai tre composti elettrosintetici dovuti all'accoppiamento elettrolitico degli anioni degli eteri accennati, per i seguenti fatti:

In primo luogo l'aspetto fisico dei composti ottenuti dopo l'elettrolisi è diverso da quello degli eteri che si sottoponevano alla corrente elettrica: tranne l'etere ossimido-malonico, che è liquido anch'esso, l'etere α-ossimido-propionico e l'etere α-ossimido-butirrico sono ambedue cristallini: il primo fonde a 94°, il secondo a 51°. I prodotti da noi ottenuti dopo l'elettrolisi sono tutti e tre oleosi e non cristallizzano in nessun modo. Inoltre, durante l'elettrolisi non avviene sviluppo visibile d'ossigeno al polo positivo, ciò che dimostra come avvenga ovunque l'elettrosintesi, essendo questa mancanza d'ossigeno fenomeno proprio dei processi elettrosintetici in cui per la copula degli anioni al polo positivo è impedita un'ulteriore azione dell'anione sul solvente.

Di più, gli eteri di partenza sono solubilissimi in alcali, dando i loro sali, mentre i nuovi prodotti sono assolutamente insolubili in alcali. Gli eteri di partenza, come ossimido-composti, non danno luogo alla reazione di Liebermann, mentre i nuovi prodotti danno questa reazione in modo evidentissimo.

Ora, come si sa, la reazione di Liebermann è caratteristica dei veri nitroso-composti, cioè di quei composti che contengono il gruppo NO attaccato ad un carbonio che non ha alcun atomo mobile d'idrogeno.

Quindi bisogna ammettere che i composti del tipo:

$$\begin{array}{l} R \\ | \\ C = NO\,Me \\ R \end{array}$$

sotto l'azione della corrente elettrica si scindano nel metallo che va al polo negativo, con sviluppp d'idrogeno, ed in un anione:

$$\begin{array}{l} | \\ C = NO - \\ | \end{array}$$

che va al polo positivo.

Al polo positivo gli anioni si saldano due a due, dando luogo a composti in cui non v'è più idrogeno ossimidico, e che quindi sono incapaci di dar sali, ed invece danno la reazione di Liebermann.

Parte sperimentale.

Elettrolisi del sale sodico dell'etere ossimido-malonico.

La preparazione dell'etere ossimido-malonico si è fatta seguendo il metodo di Bouveault e Wahl Wall, consistente nel far passare una corrente di nitrito di metile secco in una soluzione di malonato sodico d'etile. Per la soluzione che dovevamo sottoporre all'azione della corrente elettrica, ci siamo serviti del sale acido di sodio:

$$\begin{array}{l} \diagup COOC^2H^5 \\ C = NOH \\ \diagdown COOC^2H^5 \end{array} \quad + \quad \begin{array}{l} \diagup COOC^2H^5 \\ C = NO\,Na \\ \diagdown COOC^2H^5 \end{array}$$

che, come indicano gli autori [1], si ottiene abbandonando a se stesso il residuo ottenuto dalla distillazione a pressione ridotta dell'alcool usato nella preparazione. Questo sale acido, quando si sciolga in acqua, abbandona un residuo oleoso, che a sua volta si discioglie quando si aggiunga all'acqua la richiesta quantità di soda.

Di questo sale se ne faceva una soluzione acquosa al 5 % e questa soluzione si sottoponeva all'azione della corrente elettrica.

La cella elettrolitica era costituita da un semplice Becker, in cui erano immersi due elettrodi di platino. L'intensità della corrente era di 0,2 a 0,25 ampères.

[1] Comptes Rendus, 1903, 137, pag. 196-198.

Primo fenomeno avvertito nell'elettrolisi fu che mentre al polo negativo avveniva un energico sviluppo d'idrogeno, al polo positivo non avveniva visibile sviluppo d'ossigeno.

A mano a mano che progrediva l'elettrolisi, apparivano nell'elettrolita delle goccioline oleose, giallo-verdastre, che andavano mano a mano aumentando e finivano per raccogliersi in grosse gocciole al fondo del Becker.

L'elettrolita veniva filtrato su un piccolo filtro, ove rimaneva l'olio, questo veniva sciolto in etere, e in un piccolo separatore, dibattuto su acqua ammoniacale.

Dopo separazione ed evaporazione dell'etere, l'olio era seccato in essiccatore, su acido solforico.

Abbiamo tentato di ottenerlo allo stato cristallino, ma ciò non è stato possibile. Nè col tempo nè col raffreddamento prolungato (neppure con un miscuglio di ghiaccio e sale) abbiamo potuto ottenere il minimo accenno di cristallizzazione.

Pertanto procedemmo alle prove di identificazione.

Il nuovo prodotto era liquido, oleoso come il primitivo, ma, mentre l'etere ossimido-malonico da cui eravamo partiti era solubilissimo in alcali, questo nuovo olio era in essi affatto insolubile.

L'etere ossimido-malonico non dava alcuna colorazione con fenolo ed acido solforico, mentre questo nuovo prodotto dava un'intensissima colorazione rossa, che con alcali diventava bleu. E questa reazione di Liebermann, caratteristica dei veri nitroso-composti indicava chiaramente come dall'ossimido-malonico si fosse giunti ad un vero nitroso-composto con scomparsa dell'idrogeno mobile, ossimidico, e che quindi, per elettrosintesi, si fosse pervenuti dalla formula

$$\begin{array}{l} COOC^2H^5 \\ | \\ CNOH \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array}$$

alla nuova formula appaiata

$$\begin{array}{ccc} H^5C^2OOC & & COOC^2H^5 \\ | & & | \\ ONC & - & CNO \\ | & & | \\ H^5C^2OOC & & COOC^2H^5 \end{array}$$

Una determinazione di azoto ha dato i seguenti numeri:

gr. 0,2942 di sostanza dettero cm³ 20 di N alla temp. di 20° 5 ed alla pressione di mm. 763.

Calcolato per		Trovato
$\begin{array}{ccccc} H^5C^2OOC & & COOC^2H^5 \\ | & & | \\ ON - C & - & C - NO \\ | & & | \\ H^5C^2OOC & & COOC^2H^5 \end{array}$	N % = 7,42	7,78

Elettrolisi del sale potassico dell'etere α-ossimido-propionico.

L'etere α-ossimido-propionico è stato preparato, seguendo il metodo di Lepercq [1], sciogliendo 100 gr. di etere etil-bromo-propionico in 300 gr. di alcool ed aggiungendovi una soluzione di 100 gr. di nitrito sodico in 300 gr. d'acqua. Il tutto veniva lasciato in riposo, per 10 giorni, alla temperatura del laboratorio. Trascorso questo tempo si versava il liquido in una grande bacinella e si abbandonava il liquido all'evaporazione spontanea. Si separava dopo qualche tempo un olio che tosto si rapprendeva in una massa cristallina trasmettendo la cristallizzazione a tutta la massa liquida. Qui l'autore consiglia di riprendere il miscuglio, diventato secco, con 3 o 4 volte il suo peso d'etere e di svaporare quindi l'etere all'aria e poi in stufa. Noi abbiamo invece preferito, con evidente risparmio di tempo, di sciogliere il miscuglio accennato, ripetutamente in acqua bollente sino a completa dissoluzione dell'olio che si separa. Abbiamo ottenuto un magnifico composto cristallino, della stessa forma cristallina dall'autore indicata (aghi) e fondente a 94° come quello ottenuto dall'autore.

L'etere α-ossimido-propionico è insolubile in acqua, non poteva quindi, come tale, esser portato all'azione della corrente elettrica. D'altra parte la preparazione del sale sodico è piuttosto lunga e delicata ed il composto è instabile. Abbiamo preferito fare il sale potassico:

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C = NOK \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array}$$

ma anzichè procedere alla preparazione del sale potassico e di portarne poi la soluzione alla corrente, con pericolo che per il K che si separava avvenisse una saponificazione dell'etere, si portava alla corrente elettrica lo stesso etere sospeso in acqua, aggiungendovi piccole quantità (circa $^1/_{10}$ del richiesto) di carbonato potassico. Sicchè mano a mano che procedeva l'elettrolisi e si liberava al polo negativo del potassio, questo andava gradatamente combinandosi all'etere formandone via via il sale potassico.

La cellula elettrolitica, come per l'etere ossimido-malonico, era anche qui costituita da un Becker in cui erano immersi due elettrodi di platino.

La concentrazione dell'elettrolita era del $2\,^1/_2$ per cento, e l'intensità della corrente che si faceva passare durante l'elettrolisi variava dai 0,2 ai 0,25 ampères.

[1] Bull. III serie, vol. XI, pag. 295.

Anche qui, primo fenomeno avvertito durante l'elettrolisi, fu energico sviluppo d'idrogeno al polo negativo, nessun sviluppo d'ossigeno al polo positivo.

Col procedere dell'elettrolisi, l'etere solido in sospensione nell'acqua, gradatamente scompariva, mentre in seno all'elettrolita apparivano delle goccioline oleose, giallo-verdi, che aumentavano mano a mano raccogliendosi in fine in grosse gocciole al fondo del Becker. Questo prodotto oleoso si raccoglieva filtrando l'elettrolita su un piccolo filtro ove rimaneva l'olio. Questo veniva sciolto in etere e poi dibattuto, in separatore, con acqua ammoniacale. Separato quindi ed evaporato lentamente l'etere, l'olio residuo era seccato in essiccatore su acido solforico,

Anche questo composto, come quello che si otteneva dall'elettrolisi del sale sodico dell'etere ossimido-malonico, non si è potuto ottener cristallino nè col tempo, nè ricorrendo a raffreddamento con miscugli frigoriferi.

Però questa grande differenza dell'aspetto fisico dei due composti, quello di partenza e quello ottenuto dopo l'elettrolisi, già ci indicava chiaramente che eravamo in presenza di un composto nuovo. In fatti l'etere α-ossimido-propionico, come abbiamo ricordato, è benissimo cristallizzato in aghi che fondono a 94° mentre questo nuovo composto non può ottenersi se non allo stato oleoso.

Inoltre l'etere α-ossimido-propionico è solubile in alcali dando i rispettivi sali, il nuovo prodotto è assolutamente insolubile in alcali.

L'etere α-ossimido-proponico non dà la reazione di Liebermann, mentre il nostro composto dà questa reazione in modo evidentissimo. Si è dunqne passati da un ossimido-composto ad un vero nitroso-composto. La comparsa della reazione di Liebermann dimostra evidentemente che l'idrogeno ossimidico è scomparso. Possiamo dunque dire che dalla formula

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CNOH \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array}$$

siamo passati alla nuova formula:

$$\begin{array}{ccc} H^3C & & CH^3 \\ | & & | \\ ONC & — & CNO \\ | & & | \\ H^5C^2OOC & & COOC^2H^5 \end{array}$$

dovuta all'accoppiamento elettrolitico degli anioni dell'etere α-ossimido-propionico.

Di questo composto è stata fatta una determinazione d'azoto:

gr. 0,3165 di sostanza dettero cm^3 30,6 di N alla temperatura di 24° ed alla pressione di 758,5 mm.

Calcolato per		Trovato
$H^3C - CH^3$ $ONC - CNO$ $H^5C^2OOC - COOC^2H^5$	$N\,^0/_0 = 10,76$	10,75

Elettrolisi del sale potassico dell'etere α-ossimido-butirrico.

Per la preparazione dell'etere α-ossimido-butirrico ci siamo serviti del metodo di Lepercq [1]. Abbiamo disciolto 100 gr. di etere α-bromo-butirrico in 300 gr. d'alcool e v'abbiamo aggiunto una soluzione di 100 gr. di nitrito-sodico in 300 gr. d'acqua. Qui abbiamo introdotto una lieve modificazione al metodo di Lepercq. L'autore consiglia che, dopo un riposo di 15 giorni, si distilli il prodotto a pressione ridotta, in modo da eliminare la maggior parte d'alcool. Allora si separa un liquido oleoso che dapprima rifiuta di cristallizzare, si distilla nel vuoto ottenendo un prodotto nuovamente oleoso che resta per gran tempo soprafuso e che non cristallizza se non provocando la cristallizzazione col porre una goccia del liquido oleoso su un vetrino da orologio e, allorchè questa si è rappresa in massa, versandola nel prodotto totale.

Noi invece, dopo aver lasciato per 15 giorni in riposo il miscuglio primitivo, come Lepercq indica, lo abbiamo subito abbandonato ad evaporazione diretta ottenendone in assai breve tempo, e con ottimo rendimento, un prodotto magnificamente cristallizzato, e che, per successiva cristallizzazione dall'acqua, dava un punto di fusione costante a 51°, come era indicato.

Di quest'etere abbiamo portato alla corrente elettrica la soluzione del sale potassico:

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ C = NOK \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array}$$

anche qui facendo in modo che il sale potassico si formi mano a mano che procede l'elettrolisi: cioè, come nel caso dell'eterè α-ossimido-propionico, si porta alla corrente l'etere ossimido-butirrico cristallino in sospensione nel-

[1] Bull. III serie, vol. XI, pag. 884.

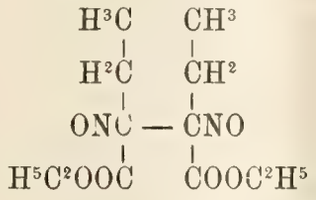
l'acqua con l'aggiunta di circa $^1/_{10}$ della quantità richiesta di carbonato potassico.

La cellula elettrolitica è sempre il solito Becker in cui pescano due elettrodi di platino: la concentrazione dell'elettrolita è del 2,5 % e l'intensità della corrente 0,2 — 0,25 ampères.

Anche in questa elettrolisi si verificano i soliti fenomeni: abbondante sviluppo d'idrogeno al polo negativo contro minimo sviluppo d'ossigeno al polo positivo. L'etere solido, col procedere dell'elettrolisi scompare, ed appariscono invece delle goccioline oleose, di color giallo tendente al verde, che si riuniscono in grosse gocciole in fondo al Becker.

Questo prodotto oleoso si raccoglie su un piccolo filtro, si scioglie in etere e la soluzione eterea si dibatte in separatore su acqua ammoniacale: si separa e si evapora l'etere e quindi l'olio residuo, si secca in essiccatore su acido solforico.

Anche qui crediamo che questo prodotto sia il prodotto elettrosintetico

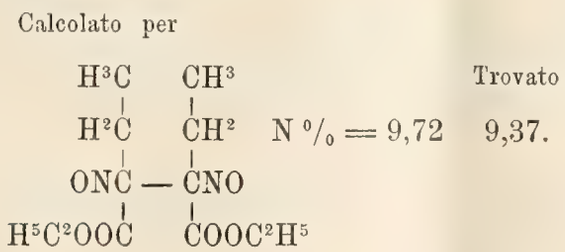


dovuto all'accoppiamento elettrolitico degli anioni dell'etere α-ossimido-butirrico, per le medesime ragioni che abbiamo citato per le elettrosintesi degli eteri ossimido-malonico ed α-ossimido-propionico. L'aspetto fisico del nuovo prodotto è diverso da quello dell'etere α-ossimido-butirrico, mentre questo è cristallino e fonde a 51°, il prodotto dell'elettrolisi è liquido e non accenna a cristallizzare nemmeno se raffreddato con un miscuglio di acqua e sale. L'etere α-ossimido-butirrico non dà la reazione di Liebermann, mentre il nuovo prodotto presenta questa reazione propria dei veri nitroso-composti.

Inoltre il fenomeno della mancanza d'ossigeno durante l'elettrolisi ci indica come un processo elettrosintetico sia realmente avvenuto.

Del nuovo prodotto abbiamo fatto una determinazione d'azoto:

gr. 0,3271 di sostanza dettero cm³ 27,6 di azoto alla temperatura di 25°,5 ed alla pressione di 758 mm.



Chimica. — *Di un nuovo metodo per l'analisi elementare delle sostanze organiche* [1]. Nota di ORESTE CARRASCO, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Allo scopo di semplificare l'analisi elementare organica e renderla applicabile a tutti i saggi di indole pratica e per quanto a me specialmente interessava, segnatamente l'analisi chimico-agraria, seguendo il consiglio del Prof. G. Plancher, mi sono dato a studiare le modificazioni che si potessero, oltre quelle già note, introdurre nel fondamentale metodo di combustione di Liebig onde renderlo maggiormente pratico evitando l'uso di molte fiamme e di un protratto riscaldamento.

Dopo diversi tentativi mi sono pienamente convinto che l'unico mezzo per raggiungere lo scopo era quello di attuare un riscaldamento ad altissima temperatura nell'interno anzichè all'esterno del tubo di combustione. Questo non era possibile che utilizzando la corrente elettrica.

Dò qui relazione del metodo e dell'apparecchio relativo da me ora usati e che risolvono completamente il quesito che mi ero proposto.

Gli apparecchi di lavaggio e di assorbimento non hanno nulla di differente da quelli, nelle diverse forme e secondo i diversi autori, fin qui usati nella combustione organica.

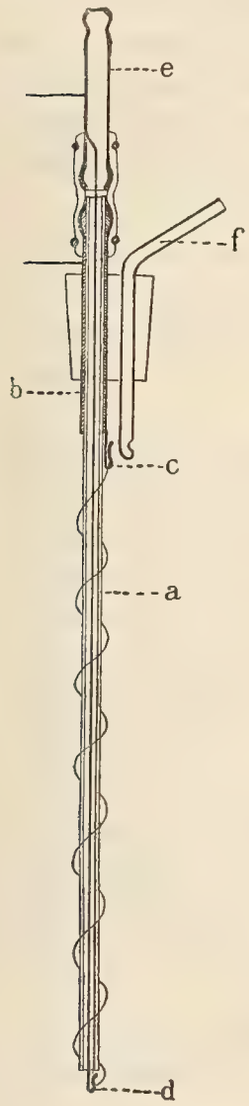
Solo debbono essere molto attivi giacchè il passaggio dei gas durante la combustione si fa in modo molto più energico e rapido di quanto finora si faceva. Per mie esperienze posso asserire che è un pregiudizio credere che l'anidride carbonica anche in presenza di molti gas estranei possa sfuggire ad un apparecchio a potassa come quello Mohr attualmente in uso a tre bolle, o a quello di Bender a due bolle.

Il tubo in cui si fa la combustione si prepara saldando e gonfiando leggermente, per mezzo di una fiamma gas ed ossigeno, l'estremo di una canna infusibile di vetro di Boemia le cui dimensioni siano di venti centimetri di lunghezza e due centimetri di diametro esterno.

In questo tubo si introduce dell'ossido di rame in polvere in modo da riempire un terzo della bolla, ciò che corrisponde a venti grammi circa. Sostenuto dal tappo e lungo l'asse della canna da combustione si trova un tubicinio di vetro pure infusibile del diametro esterno di cinque millimetri e lungo ventitrè centimetri circa: *a* (vedi figura); a pochi millimetri da una delle

[1] Questa Nota era contenuta in un piego suggellato, presentato nella seduta del 30 luglio 1904, e che venne aperto in seguito a richiesta dei signori Carrasco e Plancher, nella seduta del 19 novembre 1905.

sue estremità questo tubo è rivestito, con perfetto contatto, per la lunghezzza di otto centimetri da un cilindro di platino *b* portante in *c* un piccolo uncino. Il tubo *a* inoltre può essere attraversato in tutta la sua lunghezza da un filo di platino di un millimetro e mezzo a due di diametro, una estremità del quale è saldata ad un secondo cilindro di platino o di argento *e*, mentre l'altra è piegata ad uncino in *d*. I due cilindri *b* ed *e* possono unirsi insieme mediante un piccolo tubo di gomma a foro sottile e pareti spesse.



Il tubo così risultante ha diversi uffici: serve per l'ingresso dell'ossigeno nella canna da combustione, per l'entrata e l'uscita della corrente elettrica ed infine come sostegno di una spirale in filo di platino iridiato di due decimi di millimetro di diametro e lungo trenta centimetri le cui estremità sono fissate, mediante qualche avvolgimento, agli uncini *c* e *d*.

Il tappo che chiude la canna da combustione è in sughero e a due fori; uno è attraversato dal cilindro di platino *b* insieme al tubo *a*; l'altro da un tubo di vetro chiuso ad una estremità e forato lateralmente e ripiegato nella parte superiore. Questo ultimo serve da tubo di svolgimento dei prodotti di combustione. L'insieme si completa, come accennai innanzi, dopo che il cilindro di platino *b* è stato adattato al tappo.

Metodo operatorio.

Per eseguire la combustione si procede nel modo ed ordine seguente: si comincia innanzi tutto a calcinare l'apparecchio; chiusa la canna col tappo completato nel modo detto dianzi, si manda per i due cilindri *b* ed *e* la corrente elettrica in modo da portare la spirale di platino iridiato ad una viva incandescenza; nello stesso tempo si scalda con una fiamma Bunsen l'ossido di rame posto al fondo della canna a combustione.

Questa unica operazione preliminare, che dura al massimo tre minuti, si fa mentre per l'estremo del tubo *e* si manda, dagli apparecchi di lavaggio, una corrente di ossigeno. Del tempo occorrente a far raffreddare l'apparecchio si approfitta per fare una delle tre pesate; preferibilmente quella degli apparecchi a potassa.

Per ottenere la dovuta incandescenza della spirale, occorre il passaggio di almeno tre ampère con una tensione di venti volta. Una batteria di dieci

accumulatori a grande capacità risponde assai bene allo scopo; può adoperarsi anche la corrente stradale a centodieci volta, purchè si inserisca una forte resistenza: in entrambi i casi è sempre utile disporre di un piccolo reostata per regolare l'incandescenza della spirale.

Raffreddato l'apparecchio, si fa cadere nella canna da combustione la sostanza da analizzarsi da gr. 0,12 a 0,15 e pesata come al solito in un tubicino di vetro, o in pallina di vetro se liquida, bollente sopra 120-130°: si rimescola la sostanza per agitazione con l'ossido di rame posto nel fondo e si chiude col tappo, facendo in modo che la prima spira di platino iridiato lambisca quasi la superficie dell'ossido di rame.

L'apparecchio così pronto si fissa per mezzo di una pinza, che lo stringe nella parte superiore, ad un sostegno comune, in modo che rimanga alquanto discosto dalla verticale, cioè sino a disporre orizzontale la parte superiore del tubo di svolgimento *f*; a questo tubo si congiungono al modo solito gli apparecchi di assorbimento.

Ciò fatto si incomincia a far passare l'ossigeno abbastanza rapidamente e si manda all' incandescenza la spirale. Dopo brevissimo tempo le pareti della canna da combustione diventano roventi e se la sostanza è abbastanza volatile comincia a bruciare da sè: l'inizio della combustione si avverte o dal forte aumento di incandescenza del primo tratto del filo di platino-iridio, o dal presentarsi di piccoli lampi. Se la sostanza invece è poco o nulla volatile, allora si scalda con precauzione e ad intervalli il fondo del tubo con una lampada a gas. Alle volte, se non si regola bene la corrente di ossigeno o si scalda troppo con la lampada Bunsen, si forma durante la esperienza un deposito di carbonio sulle pareti della bolla: questo fatto però non pregiudica i buoni risultati dell'analisi, perchè si può bruciare completamente, e subito, questo carbonio indirizzandoci sopra il dardo della fiamma a gas, oppure brucierà alla fine quando si porta al rosso incipiente l'ossido di rame posto al fondo della canna da combustione.

La combustione della sostanza non superò mai, in tutte le prove fatte, i quindici minuti, nemmeno per le sostanze più volatili che evidentemente richiedono maggior cura.

Gli acidi salicilico, tartarico, picrico ed il saccarosio bruciarono completamente in meno di dieci minuti; la naftalina ed il diclorobenzolo in quindici minuti.

La fine della combustione si nota, oltre che dalla canna stessa, anche dall'apparecchio a potassa. Occorre infine vuotare gli apparecchi dall'ossigeno con una corrente di aria, prima di pesarli.

A questo punto, e senza nessuna altra precauzione, l'apparecchio è pronto per una seconda combustione.

Il metodo ora descritto è applicabile, oltre che alle sostanze che contengono carbonio ed idrogeno, anche a quelle che contengono azoto ammonia-

cale, perchè probabilmente in tali condizioni gli ossidi di azoto stentano a formarsi. Nella combustione delle sostanze che contengono il gruppo $— NO_2$ si ottengono sempre pel carbonio numeri maggiori del vero; l'inconveniente si evita, nel modo più perfetto, facendo passare i prodotti della combustione, prima che negli apparecchi ad assorbimento attraverso ad un tubo ad U riempito di biossido di piombo e riscaldato da 160° a 180° in una piccola custodia di lamiera di ferro, rivestita internamente di amianto, fissata allo stesso sostegno degli apparecchi di assorbimento. In tale caso il tubo su descritto si adatta direttamente al tappo, sopprimendo cioè il tubetto di svolgimento *f*.

La disposizione è analoga per le sostanze contenenti alogeni e zolfo.

L'intera operazione, comprese le pesate, può compiersi in un'ora sola.

Trascrivo i risultati delle analisi sin ora eseguite col mio metodo, che corrispondono perfettamente a quelli ottenuti col metodo di Liebig ed al calcolato.

Acido salicilico.

Calcolato per $C_7H_6O_3$ . . .	C %	60,87	H %	4,35
Trovato	»	60,99	»	4,66

Acido benzoico.

Calcolato per $C_7H_6O_2$ . . .	C %	68,85	H %	4,91
Trovato	»	68,81	»	5,25

Acido tartarico.

Calcolato per $C_4H_6O_6$ . . .	C %	32	H %	4
Trovato . . , ...	»	31,92	»	4,09

Saccarosio.

Calcolato per $C_{12}H_{22}O_{11}$. . .	C %	42,12	H %	6,43
I Trovato	»	42,24	»	6,51
II »	»	42,04	»	6,56

Naftalina.

Calcolato per $C_{10}H_8$	C %	93,75	H %	6,25
I Trovato	»	93,43	»	6,34
II »	»	93,85	»	6,33

Acetanilide.

Calcolato per C_8H_9NO . . .	C %	71,16	H %	6,67
I Trovato	»	71,24	»	6,58

Prodotto dell'azione della fenilidrazina sulla maleinimmide

NH_2-CO-CH = CH-CO-NH-NH-C_6H_5

Calcolato per $C_{10}H_{11}N_3O_2$ . .	C %	58,54	H %	5,36
Trovato	»	58,55	»	5,21

Prodotto dell'azione dell'anilina sulla maleinimmide

NH_2-CO-CH = CH-CO-NH-C_6H_5

Calcolato per $C_{10}H_{10}N_2O_2$ . .	C %	63,16	H %	5,26
Trovato	»	63,43	»	5,44

p. Xililidrazone dell'etere piruvico

Calcolato per $C_{13}H_{18}N_2O_2$ . .	C %	66,66	H %	7,69
Trovato	»	66,58	»	7,55

p. Dimetilindolo

Calcolato per $C_{10}H_{11}N$ . . .	C %	82,76	H %	7,64
Trovato	»	82,99	»	7,90

Acido picrico.

Calcolato per $C_6H_2(NO_2)_3OH$.	C %	31,44	H %	1,31
Trovato	»	31,34	»	1,65

p. Dinitrobenzolo.

Calcolato per $C_6H_4(NO_2)_2$ . .	C %	42,86	H %	2,38
Trovato	»	42,64	»	2,57

p. Diclorobenzolo.

Calcolato per $C_6H_4Cl_2$ . . .	C %	48,98	H %	2,72
Trovato	»	48,62	»	2,83

Chimica — *Nuovo metodo per determinare il carbonio e l'idrogeno nelle sostanze organiche a mezzo dell'incandescenza elettrica* (1). Nota II di ORESTE CARRASCO e GIUSEPPE PLANCHER, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Un anno fa abbiamo consegnato all'Accademia (2) un plico suggellato contenente una Nota di uno di noi (Carrasco) che porta presso a poco il titolo della presente.

In questi giorni abbiamo domandato all'Accademia l'apertura del plico e la pubblicazione della Nota, che finora avevamo tenuta segreta, pendendo intorno al relativo metodo ed apparecchio delle trattative commerciali (3).

Il metodo è rimasto nel suo principio e diremo così nella sostanza, inalterato; però due anni di uso ci hanno consigliato alcune utili modificazioni che rendono l'apparecchio più solido e l'uso del medesimo affatto generale per tutte le sostanze organiche. E coll'aggiunta di attrezzi appropriati lo rendono pratico per tutti i laboratorî anche privati ed industriali che siano forniti dell'energia elettrica anche in quantità limitata, oppure la derivino dalle condutture pubbliche per uso di illuminazione e per forze meccaniche. L'apparecchio quale ora sarà posto in commercio (4), consta di un tubo col relativo apparecchio di elettrocombustione, fissato con pinza sopra un sostegno speciale metallico, munito di serrafili, di un piccolo reostata a corsoio e della conduttura per l'ossigeno; va unito qualora, come diremo, la sostanza lo richieda, con un tubo a perossido di piombo (fig. 3) contenuto in una stufetta di rame ed amianto scaldata con lampada: ciò che si vede nel prospetto generale (fig. 1). A questi apparecchi vanno uniti i tubi di assorbimento per l'acqua e l'anidride carbonica sorretti da apposito sostegno.

La quantità di corrente necessaria è di 3 ½ a 4 ampère con una tensione di 20 volta circa.

Il tubo di combustione è stato mantenuto identico a quello già descritto. L'apparecchio di elettrocombustione si adatta al tubo mediante un tappo ad un foro di ottimo caucciù o preferibilmente di sughero. Esso (fig. 2) consta

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica agraria della R. Università di Bologna.

(2) Questi Rendiconti. Vol. VII, 2° sem., 1898, pag. 215.

(3) Nel frattempo H. N. Morse e L. S. Taylor hanno pubblicato un metodo che si assomiglia alquanto al nostro. Chem. Cent. Blatt., 1905, II, 509.

(4) È in vendita presso le « Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf », Chaussee-Strasse 3, Berlin N.

di due parti metalliche, la superiore può essere di ottone nichelato o di argento, l' inferiore è preferibile che sia di argento.

La parte metallica superiore *a* è foggiata a tubo conico, porta all'esterno un occhiello serrafili ed internamente è saldato un filo di argento *d* del

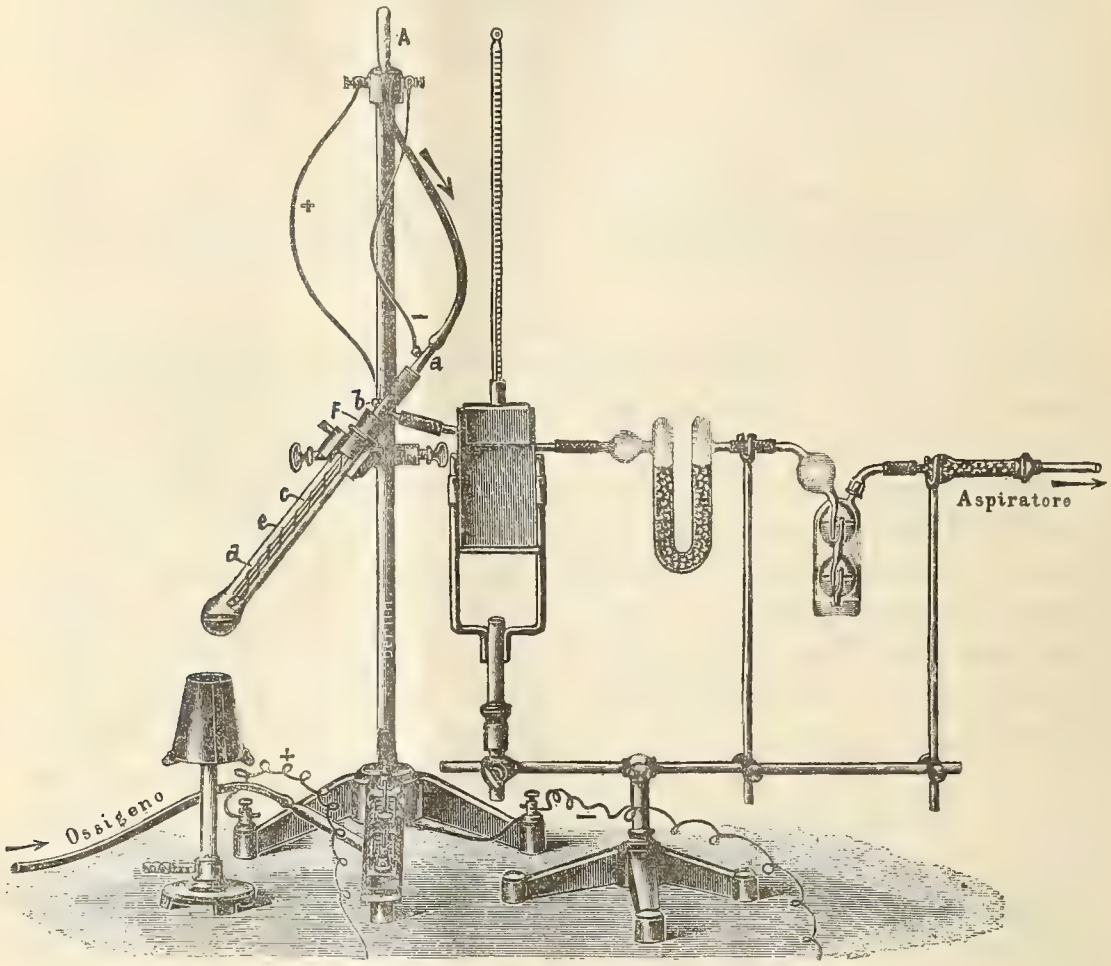


Fig. 1.

diametro di mm. 1,5 circa, lungo 23 cm. e terminante con un uncino di platino *g*. Serve come reoforo e come adduttore della corrente di ossigeno; va unito con un tubo di gomma forte alla parte metallica inferiore *b*.

Questa ha la forma quale si vede dalla figura, porta all'esterno l'altro occhiello serrafili e lateralmente il tubo di svolgimento *h* dei prodotti della combustione; nel suo interno alla parte superiore è fissato a tenuta d'aria un tubo di porcellana *c*, del diametro esterno di mm. 5 circa, che in alto sporge per alcuni millimetri e giova ad isolare le due parti metalliche *a* e *b*, si prolunga in basso per una lunghezza di cm. 23 circa e riceve dalla parte metallica *a* l'ossigeno, che conduce nell' interno. Essa inoltre è attraversata dal filo di argento *d*.

Il pezzo metallico *b* nella parete interna, esternamente però al tubo di porcellana, porta attaccato un uncinetto di platino *f*. Tutte le parti di questo pezzo destinate a venire in contatto coi prodotti della combustione sono fortemente platinate. Dagli uncini *f* e *g* si svolge, tutt' intorno alla parte che resta scoperta della canna di porcellana, una spirale in filo di platino-iridio, del diametro di 0,2 mm., per una lunghezza di 15 cm. circa e dello sviluppo totale di 30 cm., la quale viene tenuta discosta dal tubo di porcellana mediante ponticelli di biscuit o di filo di platino, *i*. Il pezzo metallico *b* mediante il tappo si innesta alla canna di combustione.

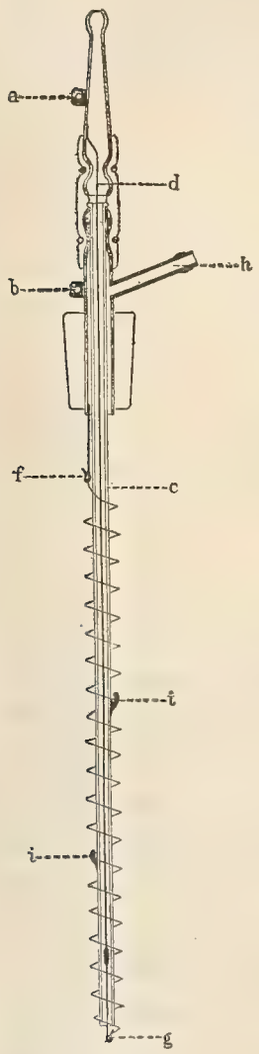


Fig. 2.

Il sostegno è a tre piedi, su due dei quali sono fissati i serrafili per la corrente e sul terzo sta un reostata a corsoio inserito nel circuito.

L'asta del sostegno è cava, in tutta la sua lunghezza, e contiene i due conduttori isolati che partono dai serrafili inferiori e vanno a due serrafili fissati alla sommità del sostegno sopra un blocco cilindrico di ebanite, dai quali due ultimi partono i reofori che vanno ad attaccarsi agli occhielli dell'apparecchio. Nell' interno dell'asta passa ancora un tubo di vetro o di rame che conduce l'ossigeno, mediante un tubetto di gomma, al cono *a*.

Descrizione del metodo.

Il metodo serve senza eccezioni a tutte le sostanze solide, e, per l'esecuzione, valgono i particolari già esposti nella prima Nota. Anche le sostanze molto volatili quali l'acido benzoico, la naftalina ecc., danno buoni risultati purchè si usi molta cautela, regolando sia l' incandescenza del filo, sia la corrente di ossigeno ed il riscaldamento esterno.

Un particolare degno di nota in questo ultimo caso è quello che invece di riscaldare dal basso l'ossido di rame, col quale è mescolata la sostanza, conviene meglio, tenendo in mano la lampada, riscaldarlo volgendo il dardo della fiamma dall'alto in basso sul bulbo del tubo fino quasi a combustione finita.

Per sostanze difficili a bruciare si sostituisce all'ossido di rame il cromato di piombo e si porta alla fine a forte incandescenza la parte in cui si trova il cromato.

Per le sostanze contenenti solo carbonio ed idrogeno, si attaccano di-

rettamente gli apparecchi assorbenti al tubo laterale *h*. Quando invece si ha a che fare con sostanze contenenti azoto, alogeni e solfo, bisogna interporre il tubo a perossido di piombo della fig. 3 che durante la combustione si mantiene alla temperatura di 170°-180°. Un tubo a perossido di piombo è servibile per oltre 15 combustioni; prima di cominciarlo ad usare è necessario seccarlo in corrente di ossigeno ed alla temperatura di 170°, quindi si serba in essiccatore.

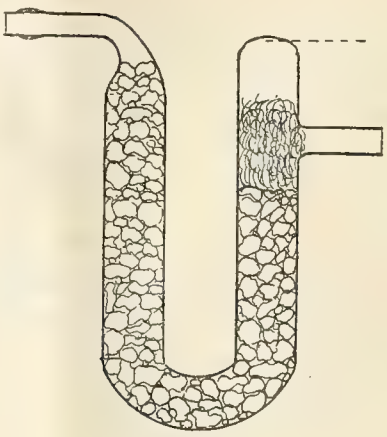


Fig. 3.

Per le sostanze azotate, con questo metodo, non sempre occorre il tubetto a perossido di piombo; la maggior parte delle sostanze che contengono azoto non collegato all'ossigeno danno egualmente buoni risultati.

Facciamo di nuovo notare che ha grande importanza in questo metodo il fatto che la sostanza brucia in una corrente calda di ossigeno, inquantochè esso passando attraverso la canna su cui è avvolta la spirale raggiunge già prima di venire in contatto colla sostanza un'alta temperatura: tale che alle volte esime dal riscaldamento esterno.

Quando la sostanza comincia a bruciare, aggiungendosi al calore dovuto alla corrente quello di combustione della sostanza, le prime spire del filo di platino vengono portate a più alta temperatura ed in tal caso bisogna, col reostato fissato al sostegno, aumentare la resistenza per ridurre l'incandescenza del filo; se ne impedisce così, in ogni caso, la fusione. Con una buona manutenzione il filo si conserva bene e può servire per numerosissime combustioni senza diventare fragile e rompersi. Questo del resto avviene, caso mai, solo nei due giri inferiori della spirale tutt'al più o in contatto con l'uncino di platino se la congiunzione non è perfetta.

Per le sostanze liquide poco volatili serve questo stesso apparecchio: la sostanza può essere pesata in tubo tarato o in pallina di vetro che si infrange al fondo del tubo, e quindi si mescola all'ossido di rame.

Per sostanze liquide aventi un punto di ebollizione molto basso o assai volatili in genere, si adotta una disposizione che a noi ha servito bene in ogni caso e ci ha dato buoni valori anche col benzolo.

Invece del tubo ordinario da combustione si adopera un tubo (fig. 4) dello stesso diametro e della stessa lunghezza, rispetto alle parti più larghe, che però all'estremo inferiore porta una codetta aperta lunga 3 cm. circa, del diametro di 6 mm. a cui viene fissato un tubo di gomma a pareti spesse

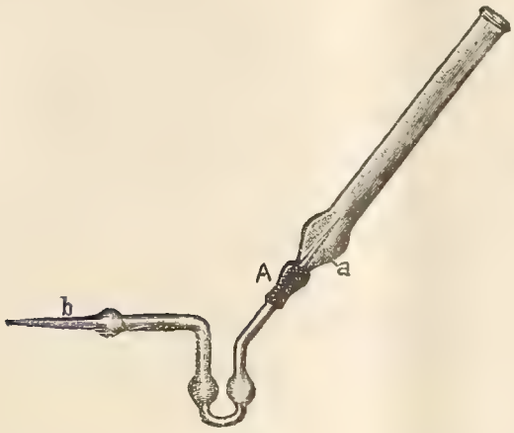


Fig. 4.

e di buona qualità, vale a dire che al disotto di 120° non emetta sostanze volatili.

Prima dell'analisi l'apparecchio si calcina come nei casi precedenti; si fa a meno dell'ossido di rame, e si avrà invece l'avvertenza di chiudere con un tappo di vetro il tubo di gomma connesso alla codetta della canna da combustione.

La sostanza si pesa in un tubicino a bolle, di forma speciale (fig. 4) previamente seccato e tarato. Per riempirlo si aspira con un tubo sottile di gomma dall'estremo *a*, tenendo immerso l'altro estremo *b* nel liquido, quindi si fondono le due punte con un dardo a gas. Il diametro del tubetto è tale che può venire fissato a tenuta perfetta alla gomma, come si vede dalla fig. 4.

Secondo la natura della sostanza da analizzare si monta l' intero apparecchio come si disse innanzi, quindi si toglie il tappo di vetro che chiudeva il tubo di gomma ed al suo posto s' introduce rapidamente il ramo *a* del tubo a bolle, dopo averne con una lima ed una pinza tagliata la parte fusa dello estremo capillare, facendolo arrivare sino ad un cm. di distanza circa dalla prima spira del filo di platino. L'altro estremo *b* si congiunge a mezzo di un tubo di gomma con un gazometro riempito di aria, intercalando un attivo apparecchio di lavaggio.

A questo punto si manda alla incandescenza la spirale di platino e si attiva la corrente di ossigeno; quando la canna da combustione è rovente, si spezza con una pinza, attraverso al tubo di gomma istesso, l'estremo *b* dell'apparecchio a bolle, aprendo contemporaneamente il passaggio all'aria del gazometro col quale è congiunto. La corrente d'aria si regola, sia osservando come gorgoglia nelle bolle del portasostanza, sia dall'aumento dell'incandescenza delle prime spire dal filo di platino.

Le sostanze bruciano così in modo assai regolare e perfetto, e non danno luogo alla più piccola esplosione purchè non si interrompa bruscamente la corrente di aria che volatizza la sostanza.

L'operatore deve giudicare nei singoli casi se convenga o no scaldare lievemente il tubicino contenente la sostanza, che talvolta si raffredda soverchiamente in causa dell'evaporazione del liquido sollecitata dalla corrente d'aria.

La fine della combustione si nota come per gli altri casi.

In una prossima pubblicazione particolareggiata sul metodo, pubblicheremo anche le analisi di saggi con esso compiute con buon esito.

Chimica. — *Prodotti di condensazione dell'acido rodaninico colle aldeidi.* Nota di G. Bargellini, presentata dal Socio E. Paternò.

Chimica. — *Sopra alcuni derivati solfonici dell' anidride naftalica.* Nota di G. Bargellini, presentata dal Socio E. Paternò.

Chimica. — *Sull'ergosterina.* Nota del dott. D. Ottolenghi, presentata dal Socio A. Menozzi.

Chimica. — *Su una nuova reazione colorata della colesterina.* Nota del dott. D. Ottolenghi, presentata dal Socio A. Menozzi.

Le precedenti Note saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

Chimica agraria. — *Intorno all'olio di Arbutus Unedo* [1]. Nota di G. Sani, presentata dal Socio Körner.

Mentre si ha un aumento notevole, continuo nella produzione di idrati di carbonio, tanto che preoccupa ed economisti e tecnici la loro utilizzazione, e si cercano sempre nuove applicazioni ai loro derivati per garantire gli agricoltori da temuti danni, non può dirsi altrettanto dei grassi la cui richiesta e pei bisogni fisiologici e per quelli industriali è sempre assai grande e scarsa ne è relativamente la quantità disponibile.

Quindi l'indicazione e lo studio di un grasso non noto, avendo un grande interesse dal punto di vista chimico, non ne ha uno minore da quello tecnologico. Qui nell'Umbria, da qualche anno, si va estendendo l'impiego del frutto di *Arbutus Unedo* per la preparazione di alcool e si hanno nel circondario di Perugia già due stabilimenti che si accingono a lavorarne circa 20,000 quintali; le cose sono fatte molto empiricamente, ma l'estendersi progressivo di tale lavorazione sta ad indicare che l'industria è rimuneratrice e lo sarebbe assai di più, a mio parere, se si estrasse anche il grasso contenuto nel residuo della distillazione.

Sto occupandomi dello studio della preparazione di alcool da questo frutto; frattanto ho l'onore di rendere noti a codesta illustre Accademia i risultati delle ricerche da me fatte sull'olio contenuto nei suoi semi.

Per prepararmi una conveniente quantità di olio io sono partito dalla massa dei frutti fermentati, l'ho sottoposta a torchiatura per separare la massima parte del liquido alcoolico, poi ho spappolato in acqua. I semi insieme ad ammassi di cellule pietrose cadono al fondo e si può avere una prima buona separazione, che si continua lavando sopra staccio a maglie di un mm. alla pompa.

Si ottiene così del seme greggio che per l'estrazione industriale del grasso, o per pressione, o a mezzo di solvente può servire egregiamente; mentre riesce quasi impossibile cogli ordinarî mezzi meccanici la mondatura completa dei semi. Per le mie ricerche ho fatto eseguire a mano la preparazione dei semi.

Il seme dell'Arbutus Unedo contiene il 39,03 per cento di un olio di un bel colore giallo dorato che, fresco, ha un odore caratteristico che scomparisce presto, di sapore dolce. Il suo peso specifico a 15° è 0,9208; sottoposto a raffreddamento comincia ad intorbidarsi a — 9°; a — 19° è ancora liquido; a — 23° ha consistenza butirrosa a — 27° è solido. Esso ha un indice di

[1] Laboratorio di Chimica agraria del R. Istituto Superiore Agrario di Perugia.

rifrazione molto elevato; infatti osservato col refrattometro Zeis corretto alla temperatura di 25°, diede una rifrazione di 71° con aureola verde alla divisione limite.

Saggi chimici preliminari.

Prova dell'Elaidina. — L'olio si conserva liquido anche dopo molti giorni assumendo colorazione bruna intensa.

Indice termico. — Non è possibile determinare il grado termico di quest'olio come tale, perchè in presenza di acido solforico spumeggia e la temperatura si eleva troppo rapidamente per una buona osservazione; onde l'ho diluito opportunamente con olio di olivo con grado termico uguale a 41° — e precisamente con tre parti di questo e due di olio di Arbutus, valendomi del Termooleometro Tortelli.

Ecco i risultati:

temperatura iniziale	= 26°
» dopo aggiunto $H_2 So_4$	= 92°
differenza	= 60°

il che da per l'olio di Arbutus

$$66° - (41 \times {}^3/_5) \times {}^5/_2 = 66 - (41 \times 0{,}60) \times 2{,}5 = 103°{,}5$$

Quindi il grado termico dell'olio di Arbutus Unedo è uguale a 103°,5'.

Siccatività.

Questo olio posto a piccole gocce sopra un piattello di porcellana e mantenuto in stufa a 100° — dopo otto ore ha assunto consistenza solida.

Feci pure la prova del Casselmann: gr. 3 dell'olio pesati entro vetro di orologio di 71 cm. vennero scaldati durante 3 ore a 150° per due giorni di seguito, indi per 10 ore a 97° — e la massa assunse consistenza di densissimo sciroppo, vischioso, non più fluido, ricoperto alla superficie di pellicola spessa. L'olio come già lo indicava il numero termico è un olio essiccativo.

Costanti.

Tutte le costanti vennero determinate coi metodi generalmente usati nei nostri laboratorî, onde non credo necessario indicarli e mi limito a trascrivere i risultati ottenuti.

Numero di saponificazione	= 208
Numero di Iodio	= 147,86
Numero di Iodio interno	= 155,84
Numero di Reichert. M. Wolny	= 0,861
Numero di Henner	= 92,48
Numero di saponificazione degli acidi liquidi	= 198,26

La differenza fra il numero di saponificazione dell'olio intero e quello degli acidi liquidi fa supporre presenti acidi grassi, solidi, a basso peso molecolare.

Studio chimico dell'olio di Arbutus Unedo.

(Ricerca ed identificazione dei diversi acidi che costituiscono i gliceridi di questo olio).

Innanzi tutto separai gli acidi grassi solidi dai liquidi traendo profitto della nota proprietà dei rispettivi sali di piombo. A tale scopo da 200 gr. di olio di Arbutus Unedo preparai i saponi di piombo passando dai rispettivi saponi potassici colle norme ordinarie, previa separazione delle sostanze non saponificabili fra cui è una filosterina, che studierò a parte.

Acidi non saturi.

Dalla parte solubile in etere del sapone di piombo spostai gli acidi liquidi a mezzo di acido cloridrico e li sottoposi ad ossidazione applicando il metodo seguito dall'Hazura.

In cento grammi di olio di Arbutus Unedo si contengono gr. 84,39 di acidi liquidi.

Presi 30 grammi di acidi liquidi e li saponificai con 36 cm^3 di potassa della densità di 1,27; sciolsi il sapone in due litri d'acqua ed alla soluzione dei saponi aggiunsi lentissimamente ed agitando sempre due litri di soluzione contenente 20 gr. di permanganato potassico. Poscia lasciai a sè la soluzione per dieci minuti, poi sempre agitando aggiunsi una soluzione di acido solforoso fino a soluzione di tutto il perossido di manganese precipitatosi, curando che il liquido restasse nettamente acido.

Ottenni così un precipitato bianco, fioccoso, che essiccato sopra acido solforico pesava gr. 20,33; lavatolo prima con poco etere, lo trattai poscia con due litri di etere sbattendolo lungamente a freddo; l'etere venne evaporato a 150° cm^3 circa e fornì gr. 1,22 di cristalli che, dopo parecchie cristallizzazioni da alcool, fondono a 132° e si presentano al microscopio sotto forma di tavole.

Il prodotto venne sottoposto alla determinazione dell'indice di acidità; gr. 0,8773 di esso richiesero gr. 0,1568 di potassa, il che dà % gr. 17,87; il teorico sarebbe 17,72 % onde, come si vede, si tratta di acido diossistearico.

La massima parte del precipitato rimase insolubile in etere e la feci bollire con sette porzioni successive di un litro ciascuna d'acqua, filtrando a caldo e raccogliendo e studiando a parte il prodotto che cristallizza per raffreddamento.

Le prime quattro porzioni erano costituite da fasci d'aghi prismatici fondenti da 157° a 162° nella prima XX^{one}, nettamente a 162° nella seconda XX^{one}, nella quinta, nella sesta e nella settima porzione si avevano prismi piramidati fondenti a 162°,5. Hazura e Friedrich (1) danno per l'acido sativico come punti di fusione 162°. Per garantirmi che si tratti realmente di acido sativico come la forma cristallina ed il punto di fusione stanno ad indicare; ho determinato anche l'indice di acidità; gr. 0,2853 del prodotto richiesero gr. 0,0448 di potassa e $^0/_0$ 15,73: secondo la teoria sarebbero richiesti gr. 16,09 di potassa; il che conferma che il prodotto non è altro che acido sativico.

Il liquido dal quale venne separato il precipitato contenente gli acidi diossistearico e sativico venne cencentrato a circa 300 cm. e quindi acidificato con acido solforico, ed ebbi un precipitato che essiccato pesava gr. 8,65. Questo l'ho estratto con etere fino ad esaurimento per liberarlo dai prodotti secondari di ossidazione, poi l'ho cristallizzato da alcool assoluto per un paio di volte. Il prodotto cristallizza da alcool in forma di aghi finissimi fondenti a 168° e dopo ricristallizzazione da acqua si ha pure in aghi fondenti a 174°. Il basso punto di fusione del materiale e la forma cristallina escludono la presenza di acido linusico e fanno ammettere che si tratti invece di acido isolinusico. A conferma di questo ho determinato il numero di aciditi del prodotto: gr. 0,462 hanno richiesto gr. 0,0708 di potassa, la teoria per $C^{18}H^{30}O^2(OH)^6$ richiederebbe gr. 0,06805 di potassa; come si vede il risultato analitico è in armonia cogli altri dati ed è per ciò concesso trattarsi di acido isolinusico.

Essendo gli acidi diossistearico, sativico ed isolinusico rispettivamente i prodotti di ossidazione degli acidi oleico, linolico e isolinolenico, questi entrano a far parte dei gliceridi che costituiscono l'olio di Arbutus Unedo.

Acidi saturi.

Il sapone di piombo, rimasto insolubile in etere, greggio, aveva un punto di fusione fra 95 e 100°; esso venne ripetutamente cristallizzato dall'alcool, poscia sospeso in etere entro un imbuto a robinetto e scomposto con acido cloridrico, eliminato l'acido ed il cloruro di piombo, la soluzione eterea degli acidi venne lavata ripetutamente con acqua indi evaporata a piccolo volume, ottenendo cristalli raggruppati a rose di pagliuzze fondenti a 61°.

Fatta la soluzione alcoolica ammoniacale di questi cristalli, li ho trattati con soluzione alcoolica di nitrato di argento per averne il sale argentico, secondo le prescrizioni date da Krafft (2), indi a poco a poco ho aggiunta acqua ed ho ottenuto un precipitato cristallino sul quale ho determinato

(1) Hazura e Friedrich, M. t. VII, pag. 156.
(2) B. 21, S. 2266.

l'argento; gr. 0,6212 di sale di Ag. diedero gr. 0,1852 di argento il che dà per cento 29,82.

Il palmitato di Ag. contiene 29,75 % di detto metallo. Il punto di fusione del prodotto ed il risultato analitico sono conferma che l'acido costituente il sapone di piombo insolubile in etere è per la massima parte acido palmitico, come era prevedibile dal basso punto di fusione del sapone stesso.

L'olio di Arbutus Unedo risulta quindi costituito dai gliceridi degli acidi palmitico, oleico, linolico ed isolinolenico, prevalendo questi due ultimi.

Se dai pesi degli ossiacidi ottenuti si risale ai rispettivi acidi non saturi, si vede come pure essendo il metodo di ricerca indicato dall'Hazura qualitativo, possa dare anche buoni indizî quantitativi.

Infatti, riferendo i risultati ponderali ai rispettivi pesi molecolari e successivamente a 100 parti di olio si ha che in questo si contengono:

gr.	3,43 %	di	acido oleico
»	53,753 %	di	» linolico
»	24,332 %	di	» linolenico

Totale degli acidi liquidi gr. 81,5168 %

Il dosamento diretto degli acidi liquidi dava gr. 84,39 %; come si vede, pure essendo il metodo qualitativo, concesse le perdite inevitabili, i risultati sono discretamente soddisfacenti anche dal punto di vista quantitativo.

Bacteriologia agraria. — *Bacteri oligo- e mesonitrofili della campagna romana* (1). Nota del dott. R. Perotti, presentata dal Corrispondente G. Cuboni.

M. W. Beyerinck con geniale intuizione metteva da poco tempo in evidenza un'intera serie di microorganismi, i quali nella libera concorrenza con tutti gli altri sono capaci di svilupparsi caratteristicamente in mezzi nutritivi contenenti minime quantità di composti azotati. Egli chiama tali organismi *oligonitrofili*: li distingue da alcuni altri di organizzazione più elevata che godono della stessa proprietà e ritiene che siano, come questi, capaci di assimilare l'azoto libero atmosferico di cui si valgono per la propria nutrizione (2).

Il metodo delle culture elettive in liquidi nutritivi contenenti zucchero (glucosio) come sorgente di carbonio da lui seguito, fu precedentemente praticato dal Winogradsky, che in condizioni anaerobie lo portò alla conoscenza

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Bacteriologia agraria della R. Stazione di Patologia vegetale di Roma.

(2) M. W. Beyerinck, *Ueber oligonitrophile Mikroben*. Cent. f. Bakt., VII, 1901, pag. 561.

dell'interessante fermento butirrico: il *Clostridium Pasteurianum* (1). Il Beyerinck però, mantenendosi in condizioni strettamente aerobie, così da sopprimere quasi completamente lo sviluppo del Clostridio, ed usando una differente sorgente di carbonio (mannite), giunge a descrivere un nuovo genere, l'*Azotobacter*, con due specie, l'*A. chroococcum* e l'*A. agilis*, che sono grossi diplococchi di 4-6 μ di diametro, spesso con vacuoli, e con parete gelatinosa: ciliati e più o meno mobili.

Nelle singolari condizioni di sviluppo di tali organismi, le comuni specie saprofitiche di bacteri, che egli distingue come *polinitrofili*, non si moltiplicano; soltanto alcune lo possono in grado relativamente limitato e le chiama perciò *mesonitrofili*. In ogni caso è interessante notare come il Beyerinck pervenga ad ottenere culture pure del suo Azotobacterio molto facilmente, poichè le altre forme meso- e polinitrofile, che si sviluppano nelle culture brute, non possono sostenerne la concorrenza.

Nell'intendimento di portare una qualche conoscenza intorno ai bacteri oligo- e mesonitrofili della campagna romana dove, per ragioni che verrò in seguito esponendo, ritengo che la oligonitrofilia abbia una singolare importanza, mi sono proposto d'iniziare una serie di ricerche per stabilire quali siano le specie ivi predominanti e quale il loro valore in rapporto alla fissazione dell'azoto atmosferico,

I primi studî, che nella presente Nota riferisco, sono stati condotti su campioni di terre prelevate nei dintorni di Roma e, per quanto fosse possibile, di varia natura.

Riferisco anzitutto i risultati ottenuti sottoponendo ad esame il terreno del giardino della R. Stazione Agraria Sperimentale di Roma, nella località degli antichi Orti Sallustiani. Esso è un terreno di scarico, di media composizione, con notevole quantità di calcare, sciolto, discretamente concimato e tenuto a piccola coltura per scopo sperimentale.

Il metodo che ho seguito è quello del Beyerinck:

In una grande Erlenmeyer ho versato, in modo che ne restasse ricoperto il fondo con un sottile strato, una soluzione della seguente composizione:

Acqua Marcia	100
Mannite	2
Fosfato bibasico di potassio .	0,02

Dopo sterilizzazione a 120° in autoclave, ho inoculato il substrato con gr. 0,2 circa del campione di terra suddetto e l'ho posto in termostato a 28° C.

(1) S. Winogradsky, *Recherches sur l'assimilation de l'azote libre de l'atmosphère par les microbes.* Archives des sciences biologiques, St. Pétersbourg, t. III, 1895, n. 4.

La presenza di notevoli quantità di calcare nell'acqua Marcia di Roma, per l'aggiunta del fosfato di potassio, dà luogo alla formazione di un abbondante precipitato di fosfato di calcio, che non solo forma una sottile pellicola alla superficie del liquido, ma anche un notevole deposito al fondo. Peraltro non ho motivo di ritenere che tale circostanza — la quale è la sola che, mi sembra, debba segnalarsi — muti di troppo le condizioni dell'esperienza ottenute dal Beyerinck.

Entro il termine di 3-4 giorni, notai un evidente sviluppo microbico il quale dette luogo, oltre che ad intorbidamento del liquido, anche alla formazione di un'abbondante pellicola gelatinosa, che in breve tempo invase tutta la superficie del liquido stesso e calò in brani più o meno grandi al fondo. Una parte di detta pellicola si presentò dopo poco tempo colorata di un colore giallo-bruno.

Proceduto ad un esame microscopico del liquido di cultura, potei segnalare, oltre a pochi individui di bacteri comuni del terreno, alcune specie di corti e piccoli bacilli, molto mobili, notevoli per la loro presenza in numero ragguardevole ed un grosso cocco, muoventesi lentamente, che per le caratteristiche morfologiche deve ascriversi al genere *Azotobacter* di Beyerinck e molto probabilmente alla specie *chroococcum*.

Infatti, esso misura intorno ai 3-4 μ di diametro, presenta il contenuto protoplasmatico granuloso e la riproduzione scissipara per cui si ottiene in forme di diplococco caratteristiche.

Presi a tentarne l'isolamento ed il metodo seguito a questo scopo è stato parimenti quello del Beyerinck, basato sull'uso di un substrato solido della seguente composizione:

Acqua distillata	100
Mannite	2
Fosfato bibasico di potassio .	0,02
Agar	2

Dieci gr. di un tale miscuglio, inoculato con alcuni decimi di diluizioni molto avanzate della cultura bruta, li versai in scatola di Petri. Le culture ripetute parecchie volte sono state eseguite a 28° C.

Dopo circa tre giorni si cominciarono a sviluppare sulle piastre alcune colonie appartenenti a non più di tre o quattro differenti specie ed alcune, mentre l'altre s'arrestavano nello sviluppo, seguitarono ad accrescersi così da raggiungere e sorpassare anche un centimetro di diametro. Esse si presentarono a margine subrotondo, intero, di colore bianco-opaco, di aspetto gelatinoso. Esaminate al microscopio potei constatare ch'erano costituite dalla stessa forma di Azotobacterio che avevo già segnalato nelle culture brute. Procedei adunque all'isolamento eseguendo colture con agar a becco di flauto della

composizione di cui sopra e sul quale il microorganismo si sviluppò in un'abbondante pellicola gelatinosa, lobata, di color bianco-opaco, che dopo circa 10-15 giorni volgeva gradatamente al giallo-bruno.

Mentre il Beyerinck afferma di ottenere lo sviluppo del suo Azotobacterio nelle culture brute e la formazione delle colonie molto facilmente [1], io ho provato una grande difficoltà per raggiungere l'isolamento del detto microorganismo, poichè l'ottenni e solo con un piccolo numero di colonie, dopo aver ripetuto molte volte le culture, mutando l'agar, il fosfato di potassio, il contenuto in acqua delle piastre, alcalinizzando più o meno il terreno nutritivo, usando anche glucosio invece di mannite.

Debbo, anzi, a tale proposito, riferire i risultati ottenuti esaminando alcuni altri campioni di terreno e cioè i seguenti:

1. *Terra del campo sperimentale di S. Alessio, dipendente dalla R. Stazione Agraria di Roma.*

Terreno prevalentemente argilloso, mediocremente sciolto e piuttosto magro; tenuto a grande cultura.

2. *Terra del prato della villa Venosa in Albano, nella zona prossimale ai vulcani laziali.*

Terreno umoso, abbondantemente concimato, però relativamente povero in azoto per trovarsi in condizioni favorevoli alla denitrificazione; coltivato a giardinaggio.

3. *Terra dei pressi di Ponte Nomentano.*

Terreno siliceo-argilloso di media scioltezza, magro, tenuto a prato naturale con pascolo di ovini.

4. *Terra della pianura di S. Paolo.*

Terreno argilloso, molto compatto, soggetto all'inondazione del fiume Tevere; tenuto a coltura di cereali.

Praticai per ciascuno di questi campioni lo stesso metodo di ricerca sopra esposto, e nell'esame microscopico delle culture brute dei quattro liquidi di cultura potei segnalare costantemente le seguenti forme:

a) Anzitutto l'*Azotobacter*, già detto, di Beyerinck, singolarmente abbondante nelle terre non molto grasse e segnatamente in quella della pianura di S. Paolo.

b) Una forma di Azotobacter più rara e molto mobile, la quale probabilmente deve riferirsi all'*A. agilis* del Beyerinck.

c) Qualche raro elemento di *Clostridium Pasteurianum.*

d) Alcune piccole forme di corti bacilli mobili, a cigliazione unipolare (pseudomonadi), notevoli per la costante presenza in numero preponderante e non inferiore a quello dell'Azotobacterio.

e) Infine, alcuni pochi individui di forme banali del terreno.

[1] V. Beyerinck, loc. cit., pag. 575.

Proceduto al lavoro d'isolamento per ciascuna delle quattro culture brute con il metodo dell'agar di Beyerinck non riuscii ad ottenere neppure la formazione di una sola colonia di Azotobacterio; invece notai il fatto, degno d'essere segnalato, di altre colonie che sviluppandosi sullo stesso mezzo nutritivo seguitarono ad ingrandirsi mentre l'altre s'arrestarono nel loro sviluppo. Anzi una forma di colonia dopo pochi giorni si presentò molto simile ad una grossa e bianca massa gelatinosa; ma essa, che ottenni copiosamente e con assoluto predominio da tutti i campioni, non apparteneva all'Azotobacter di Beyerinck.

Una tale osservazione ha fatto sorgere in me il dubbio che nella regione prossima a Roma qualche altra specie bacterica avesse, per quel che si riferisce alla oligonitrofilia, un'importanza analoga a quella dell'Azotobacterio e capace di contrastarne la concorrenza in alcuni terreni.

Perciò volli procedere ad uno studio delle colonie sviluppantesi nelle dette condizioni sull'agar Beyerinck, allo scopo di dare una qualche conferma a tale modo di vedere.

Le colonie il cui sviluppo sull'agar Beyerinck, inoculato con le culture brute dei terreni sopra elencati, fu costante e degno di nota sono le seguenti:

1. Grandi, gelatinose, a margine intero, di colore bianco-grigio, simili ad una goccia di glicerina, finamente punteggiate, nucleate.
2. Mezzane, membranose, a margine quasi circolare, intero, di color grigio-giallognolo, grossolanamente punteggiate.
3. Piccole, membranose, a margine circolare, leggermente sinuoso, di color giallo-scuro, omogenee.
4. Piccole, membranose, a margine ovoidale intero, bianche, omogenee.

Il rapporto in cui esse si svilupparono fu presso a poco rispettivamente di 6 : 8 : 3 : 1.

Mentre ai microorganismi delle forme presenti in minor numero, stando alla definizione data dal Beyerinck si potrebbe attribuire il valore di mesonitrofili, non possono restare inosservate le colonie citate ai nn. 1 e 2 perchè sono le più numerose, le prime a svilupparsi, quelle che raggiungono le maggiori dimensioni, che proseguono il loro sviluppo mentre l'altre si arrestano e, infine, perchè esaminate appartengono a quelle forme di corti bacilli unipolaritricati già segnalati nelle culture brute per la loro costante presenza in preponderante numero.

Di più, un'altra circostanza potei notare ed è relativa al comportamento delle varie forme delle culture brute sopra ricordate quando procedetti ad alcuni passaggi selezionanti in liquidi nutritivi della stessa composizione di quello del Beyerinck. Eseguendo detti passaggi sono riuscito ad eliminare con una certa facilità le forme banali del terreno, i mesonitrofili, molto spesso anche l'Azotobacterio ed a conservare le dette pseudomonadi. Ciò depone cer-

tamente in favore delle proprietà oligonitrofile di questi microorganismi che mi riserbo di studiare ulteriormente.

Ho isolato pertanto la forma delle colonie n. 1 e fino da ora posso asserire ch'essa, nonostante la differente costituzione morfologica, presenta molte delle caratteristiche dell'Azotobacterio. Come questo si sviluppa copiosamente in mezzi di cultura con sole tracce d'azoto, dà luogo a produzione di membrane nei liquidi e sui mezzi solidi forma estese patine gelatinose biancastre.

I risultati che ho qui sopra esposto mi avviano in un campo di ricerche che, come sul principio accennava, sono indirizzate a stabilire quale significato l'oligonitrofilia abbia nei terreni della campagna romana; poichè vale certamente la pena d'indagare quale fondamento possa avere quella pratica che sotto il nome di *maggese*, sia *completo* od *incompleto*, *nudo* od *a raccolta* è ivi in uso da tempo antichissimo ed entra a far parte di parecchie rotazioni.

Dalla teoria meccanica di Iethro Tull che riteneva utile il maggese solo per lo sminuzzamento delle particelle terrose, attraverso la teoria fisica e la teoria chimica che attribuivano ad esso un aumento della circolazione dell'aria e la ossidazione dei sali ferrosi in ferrici, necessarî alla facile solubilità dell'acido fosforico, si venne alla teoria biologica con la quale si annesse al maggese la più grande importanza nel favorire la funzione dei bacteri dell'humus e di quelli della nitrificazione. Ma non era ancor tutto; poichè se con questo ultimo modo di vedere si veniva a stabilire solo un aumento dell'assimilabilità dei principî nutritivi del terreno, non era peranco chiarito che il medesimo, mediante il maggese, potesse effettivamente aumentare la propria riserva d'azoto come si fu costretti ad ammettere dopo la scoperta degli organismi fissatori d'azoto. E di questi il terreno della campagna romana pare sia notevolmente fornito: siano schizomiceti, siano altri organismi superiori, specialmente alghe. Infatti, oltre all'Azotobacterio ed agli altri microorganismi che l'accompagnano, non è difficile osservare come nella flora algologica della campagna romana siano frequentissime alcune specie che debbono effettivamente rientrare fra gli oligonitrofili.

L'oligonitrofilia è notevolmente diffusa nel regno vegetale e forse lo sarà molto di più di quanto fino ad ora è conosciuto. I lavori di Laurent e Schlöesing figlio (1), nonchè di altri (2), hanno dimostrato tale fatto di cui nella economia generale della natura va tenuto grande calcolo. Particolarmente oligonitrofili risultarono le cianoficee e di esse notoriamente i generi *Anabaena* e *Nostoc*. Or bene, di questi e di altri affini sono largamente provvisti i

(1) Laurent et Schlöesing fils, *Fixation de l'azote libre par les plantes*. Ann. de l'Inst. Pasteur, t. VI, 1892, pag. 832.

(2) Graebner, *Studien über die norddeutsche Heide*. Bot. Jahr. Bd. XX, 1895; Treub, *Notice sur la nouvelle flore du Krakatau*. Ann. d. Jard. Bot., Buitenzorg, t. VII. 1888.

terreni della campagna romana sui quali, specialmente dopo le prime pioggie autunnali, si notano lunghi tratti ricoperti, come di un tappeto, dei loro corpi vegetativi.

Mi è lecito quindi sperare che gli studî iniziati possano condurmi a dei risultati definitivamente dimostrativi con i quali poter giudicare dal punto di vista della fissazione dell'azoto, quale valore abbia l'antica pratica del maggese nella campagna romana.

Istologia. — *Intorno ai reperti del dott. John Siegel sul ciclo dei corpi di Guarnieri.* Nota di Giuseppe Riccioli, presentata dal Socio B. Grassi.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

MEMORIE
DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

U. Panichi. *Sulle variazioni dei fenomeni ottici dei minerali al variare della temperatura.* Pres. dal Socio G. Strüver.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente Blaserna dà comunicazione dei ringraziamenti inviati all'Accademia dal prof. A. Lieben, per la sua recente elezione a Socio straniero.

Lo stesso Presidente dà il triste annuncio della morte del Socio straniero Prof. Alberto von Koelliker, mancato ai vivi il 3 novembre 1905; apparteneva il defunto all'Accademia, per la Zoologia e Morfologia, sino dal 1° agosto 1895.

Il Socio G. Dalla Vedova, legge la seguente Commemorazione del Socio straniero F. von Richthofen.

Il barone Ferdinando di Richthofen, morto a 72 anni il 6 oteobre p. p., era nato nella Slesia prussiana, nel piccolo villaggio di Carlsruhe ed aveva compiuti i suoi studi naturalistici, e specialmente geologici, nelle Università di Breslavia e di Berlino, quando in quest'ultima professavano il geologo Beyrich, il mineralogo Cristiano Samuele Weiss ed il geografo Carlo Ritter. Laureato dottore, entrò nell' Istituto geologico di Vienna diretto dallo Hochstetter, e vi

rimase quattro anni, compiendovi fra altro quelle ricerche nel Trentino, che formano oggetto della sua prima pubblicazione: *Geognostische Beschreibung der Umgegend von Predazzo*, stampata nel 1860.

Ma il fatto che venne a porlo sulla via, per la quale poi acquistò tante benemerenze e tanta fama, fu l'essere egli stato aggregato, in qualità di geologo, all'ambasciata del conte di Eulenburg, inviata dalla Prussia nello stesso anno 1860 in Cina, Giappone e Siam per conchiudervi trattati di commercio. Compiuta in un biennio quella missione, l'ambasciata ritornò in patria: non così il Richthofen, che per proprio conto si propose uno studio più ampio dell'Asia orientale e in particolare della Cina, tentando di penetrare in quest'ultimo paese, prima dall'India per l'alto Gange, poi dalla valle dell'Amur. Però da ambe le parti trovò ostacoli insormontabili, onde abbandonò l'Asia, recandosi al di là del Pacifico, a S. Francisco di California, nelle cui regioni dedicò quattro anni allo studio geologico dei terreni. Qui però non si trattava di contrade inesplorate od affatto trascurate, giacchè gli Americani stessi vi lavoravano attivamente; anzi da quella gente positiva che tutti li sanno, attendevano alle ricognizioni nei riguardi geologici ancor più e prima che nei topografici; onde da ultimo il Richthofen riprese l'antico proposito di esplorare la Cina e si ridusse in questo paese nel 1868 dimorandovi, con una breve interruzione, fino al 1872. In quei cinque anni egli visitò e studiò 13 delle 18 provincie dell'immenso impero, in tempi nei quali erano assai maggiori di adesso le difficoltà e i pericoli del pellegrinarvi. Dalla Cina finalmente, dopo 12 anni di assenza, egli ritornò in patria, sul finire del 1872.

I rimanenti 33 anni di vita egli li spese nell'assicurare in opere pubblicate i frutti delle sue ricerche e della sua esperienza, nell'insegnamento universitario, nella preparazione sapiente di allievi e di esploratori scientifici e nelle cure indefesse per la Società Geografica di Berlino.

Questi cenni biografici [1] sono intesi sopra tutto a mettere in evidenza le ragioni per cui il Richthofen, partito dall'Europa come geologo, fu festeggiato al suo ritorno come esploratore e conquistò poi uno dei primissimi posti fra i geografi moderni.

Nel che sono da tener presenti due considerazioni di gran peso.

La prima è questa: che i suoi viaggi non sono da dirsi viaggi di scoperta nel senso ordinario della parola; cioè viaggi nei quali l'assoluta verginità dei luoghi, l'assoluta novità d'una prima ricognizione possono dar valore anche alla osservazione frettolosa e imperfetta di un viaggiatore di ventura: essi furono

[1] Essi furono attinti in parte dall'Embacher: *Lexikon der Reisen und Entdeckungen*, Lipsia, 1882, *s. v. Richthofen*, in parte dalla commemorazione che ne fece E. von Drygalski alla Società Geografica di Berlino il giorno 29 ottobre p. p. Potei approfittare in tempo del rendiconto di questa solennità per la cortesia del prof. G. Hellmann, che me ne trasmise sollecitamente le bozze di stampa. Il rendiconto è ora pubblicato nella *Zeitschrift* di quella Società, Berlino, 1905, n. 9.

invece viaggi di esplorazione e ricerca sistematica, compiuti certamente colla larghezza di vedute che gli era concessa dalla vastità e versatilità del suo ingegno, ma condotti con tutta la serietà del metodo scientifico. E tanto egli volle affermare questo carattere e si mantenne fedele a questo concetto più austero, che, ritornato in patria e datosi al lavoro illustrativo delle osservazioni raccolte, egli non si è mai curato di ammannire alla folla dei lettori una descrizione delle sue avventure personali: al che non gli sarebbe davvero mancata la materia varia e talvolta drammatica di vicende fuor del comune, nè l'arte insigne di scrittore efficace ed elegante, di cui fanno fede tutti i suoi lavori.

La seconda considerazione è anche più capitale. Nel rivolgersi alla Geografia il Richthofen non intese questa disciplina come molti geografi di quei tempi, per i quali essa equivaleva a un centone di notizie anorganiche, attinte con più o meno discernimento e discrezione a varie scienze, specie alle scienze politiche.

Ciò ch'egli intendesse, dopo il suo ritorno, per esplorazione, ciò che intendesse per geografia risulta prima tutto dalle due opere sue principali, *China* e *Führer für Forschungsreisende* (1).

Il concetto ch'egli volle incarnare nell'opera monumentale sulla Cina era assai vasto. Essa doveva esporre le sue copiose osservazioni di vario genere e le numerose informazioni da lui raccolte e incettate sui luoghi, le une e le altre completate e fuse insieme con quanto di meglio poteva ricavarsi su quelle regioni dai libri delle varie letterature: lavoro immenso di viaggiatore, di scienziato, di erudito e di critico; che forse anche per questo l'A. non condusse mai a termine: poichè dei quattro grossi volumi da lui preveduti non ne pubblicò che tre ed a lunghi intervalli di tempo.

Il primo volume è frutto di cinque anni di lavoro ed è in sostanza una introduzione generale, in cui sono applicati in pratica taluni dei concetti della moderna geografia scientifica; poichè vi si illustrano, fin dove è concesso dai materiali scarsi e malsicuri, le correlazioni naturali, specie geologiche, tra l'Asia centrale e la Cina; e vi si ricerca come si svolse, nel succedersi dei tempi e degli studî, la conoscenza della Cina in Occidente.

Il secondo volume, uscito dopo altri cinque anni, esposti in un primo capitolo i caratteri generali del paese, tratta poi singolarmente di ciascuna provincia della Cina settentrionale.

Il quarto volume, stampato nel 1883, comprende le monografie illustrative delle collezioni dei fossili riportate (2).

(1) Richthofen E. (Freiherr von): *China; Ergebnisse eigener Reisen und darauf gegründeter Studien*, Berlin, Reimer, 1867, 1882, 1883; *Führer für Forschungsreisende*, Hannover, Jänecke, 1886, ristamp. 1901, p. XII-734.

(2) Di questi volumi, massime dei due primi, è data un'ampia relazione dal prof. F. Porena, in *Bollett. della Soc. Geogr. Ital.*, vol. XIX, 1882 e vol. XX, 1883.

Due anni più tardi pubblicò anche una prima parte del suo Atlante della Cina [1]. Essa comprende 26 carte, delle 54 che dovevano formare l'intero lavoro, e non fu mai seguita dalla parte seconda. Ma anche da sola rappresenta un contributo di somma importanza per le contrade raffigurate, particolarmente per la loro orografia e geologia, ch' erano per l'appunto le parti più erronee o più ignorate nelle carte anteriori.

Al terzo volume dell'opera sarebbero rimaste da illustrare le provincie della Cina meridionale, le più delle quali però non erano state visitate dal viaggiatore. Esso avrebbe dovuto comprendere anche i risultati dei viaggi dell'A. nelle altre parti dell'Asia e le conclusioni dottrinali che dagli uni e dagli altri egli credeva poterne dedurre [2]. Frattanto erano passati molti anni, parecchie esplorazioni erano state compiute da altri e l'intervento in Cina della politica e delle armi europee aveva fatti crescere a dismisura i nuovi materiali da consultare; mentre si riducevano sempre più gli ozî lasciatigli da' suoi impegni di professore assiduo e coscienzioso e di caldo apostolo degli studî geografici. Così il terzo volume non vide mai la luce.

Ma anche l'opera sulla Cina, così incompleta com'è, fu ed è tuttora considerata come un lavoro classico nel suo genere e un modello di monografia rispondente al concetto più largo moderno della scienza cui appartiene.

Quanto poi all'altra opera surricordata, essa è assai più che una semplice « Guida dell'esploratore ». In origine formava un capitolo, per la Geologia, della *Anleitung zu wissenschaftlichen Beobachtungen auf Reisen* del Neumayer; ma stampata da sola nel 1886, essa fu rifatta ed estesa anche a quelle parti della geografia fisica che, insieme colla geologia, « sono atte (come avverte l'A.) a formare la base delle morfologia della superficie terrestre ».

Sul valore di questo libro basti qui rilevare che il suo capitolo XVI su « le forme principali della plastica del suolo » è generalmente considerato come innovatore e fondamentale per la concezione scientifica della geografia.

E come con quest'opera, così con altri scritti minori, così colla dottrina e coll'esempio dalla cattedra, esercitò grande autorità nelle dispute vivaci ed insistenti che nell'ultimo quarantennio si condussero, specialmente in Germania, intorno al concetto metodologico della disciplina geografica. Si può dimostrare che egli stesso, nel corso de' suoi lavori, venne successivamente determinando le sue idee su questo argomento, anche mediante l'esercizio stesso dell'insegnamento nell'Università e con la parte principale avuta nella Presidenza della Società Geografica di Berlino. L'ultima espressione di esse apparisce in due discorsi relativamente recenti; il primo, con cui inaugurò, ai

(1) Vedi Porena, F. in *Boll. della Soc. Geogr. Ital.*, vol. XXIII, 1886.

(2) Sulle dottrine geologiche proposte originalmente dall'A. nei due primi volumi della Cina ed altrove v. l'analisi che ne fa il von Drygalski nel discorso citato più sopra.

28 settembre 1899, il settimo Congresso geografico internazionale; l'altro, il discorso ch'egli pronunciò due anni fa all'Università di Berlino, quando, eletto Rettore, toccò a lui, secondo l'uso locale, dire la prolusione e parlò con ammirabile vastità di erudizione e profondità di vedute, degli « impulsi » e delle « tendenze della geografia nel secolo XIX », raccogliendovi come in una sintesi finale concetti maturati nella sua lunga vita di studio. Per dire tutto in poche parole, egli distingue una geografia scientifica da una geografia accademica (1). Fa consistere la prima essenzialmente nello studio naturalistico del pianeta e delle sue forme, della distribuzione e genesi di queste, della distribuzione dei fenomeni e degli organismi sulla medesima e dei vicendevoli nessi di azione e reazione esistenti fra tutti; alla seconda consente anche lo studio della distribuzione dei fatti umani riguardati in rapporto colle differenti condizioni locali. Egli considera quale primo banditore e rappresentante del concetto scientifico nel secolo XIX Alessandro di Humboldt, mentre ritiene che l'azione poderosa di Carlo Ritter sia venuta piuttosto ad interromperne, o almeno a deviarne i procedimenti, finchè il Peschel ed i successori non vennero poi a ricondurla sul retto sentiero (2). Ciò non impediva ch'egli, nell'insegnamento e per gli usi pratici della vita, riconoscesse l'alto valore di un concetto meno rigido ed assoluto, onde egli stesso all'Università professò più volte corsi di geografia economica e sociale.

E quando otto anni or sono la bandiera tedesca fu piantata sulla baia di Kiau-ciou nello Shantung e i Tedeschi ricordarono che quindici anni prima il Richthofen aveva rilevate nella sua opera le molteplici e straordinarie ricchezze di quella vasta provincia e ne aveva preconizzato il promettente avvenire, egli dovette cedere anche alle insistenze della pubblica curiosità, che gli chiedeva una descrizione più larga e, come si suol dire, popolare di quelle contrade: ma nulla dimostra meglio le sue austere convinzioni a proposito di cosiffatti lavori, quanto le parole con cui se ne scusa nella prefazione del nuovo libro. « Non senza ripugnanza (egli dice) mi presento al pubblico colla merce leggiera di esperienze personali prese dalla vita quotidiana: ma per dare un quadro del paese e del popolo ho dovuto non rifuggire dal triviale » (3).

Era evidentemente una concessione ch'egli faceva al suo sentimento di patria. E con questo sentimento si ricollegano, almeno in parte, anche le sue cure per la preparazione di valenti esploratori come il von den Steinen, il Drygalski, lo Hedin e tanti altri, e la sua opera assennata, intensa e costante,

(1) Vedi il discorso inaugurale del VII Congresso internazionale in *Verhandlungen des VII^ten intern. Congr.*, Berlino, Kühl, 1901, vol. 26-27; e la prolusione universitaria in *Zeitschrift der Gesellschaft für Erdkunde zu Berlin*, Berlino, 1903, n. 9, pag. 674.

(2) V. la prolusione citata, pp. 672, 687, 689 ecc. e il discorso del congresso, *ibid.*

(3) V. Richthofen: *Schantung und Kiautschou*, Berlino, Reimer, 1898, pag. V.

a pro' della Società Geografica di Berlino, che a lui deve nobilissime e fortunate iniziative e poderosi incrementi materiali e morali (1).

Era un lavoratore instancabile e tenne il campo fino all'ultimo istante della sua vita. Narrasi in un giornale tedesco dell'ottobre passato (2) che il Richthofen fu colto repentinamente dalla morte, mentre stava al suo tavolo di studio, occupato a scrivere una relazione destinata all'imperatore Guglielmo. Il geniale monarca aveva desiderato di conoscere il giudizio di persona competente sulla vera importanza della recente spedizione polare inglese condotta dallo Scott e s'era perciò rivolto al Richthofen. Questi aveva già quasi finita la relazione e, da buon geografo e da buon tedesco, aveva trovato modo di mettervi a raffronto e in evidenza l'importanza della contemporanea spedizione antartica tedesca condotta dal Drygalski, della quale il Richthofen del resto era stato principale iniziatore e sostenitore. Ma improvvisamente, a mezzo di una parola, gli cadde di mano la penna e gli si spense la conoscenza; fortunato che gli furono risparmiate le agonie degli ultimi pensieri e degli ultimi addii.

E con lui è scomparso il rappresentante più autorevole e più completo della scienza geografica moderna di quella scuola di Berlino, i cui fasti si aprono coi nomi di Humboldt e di Ritter e segnarono negli ultimi tempi altre perdite di scienziati variamente di essa benemeriti, come Enrico Kiepert, il Virchow, il Bastian ed altri tali valentuomini.

La nostra Accademia, che fra i Soci stranieri della Categoria di Geografia matematica e fisica aveva inscritto primo, fin dal 1883, il nome del Richthofen, si associa alle manifestazioni di omaggio e di rimpianto a lui tributate in ogni luogo dai cultori di questi studî.

Il Presidente Blaserna avverte i Colleghi che in una sala attigua a quelle delle adunanze, trovansi alcuni ricordi del compianto accademico generale Annibale Ferrero, dei quali la sorella dell'estinto signora Natalina Ferrero ved. De Giovanni Maistre, con gentile pensiero volle far dono all'Accademia dei Lincei. Il Presidente aggiunge che ha inviato alla donatrice i ringraziamenti dell'Accademia, e che il Consiglio di Amministrazione decise di collocare i ricordi del Socio Ferrero in un'apposita custodia.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario Cerruti presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle inviate dai Soci Mattirolo, Pascal e De Lapparent; fa inoltre particolare menzione di una raccolta delle *Opere di C. F. Gauss*

(1) Di queste benemerenze verso la Società Geografica di Berlino parlò minutamente, con particolare competenza ed affetto il prof. G. Hellmann nel discorso con cui aperse la suaccennata solennità commemorativa alla Società Geografica di Berlino. V. la *Zeitschrift*, 1905, n. 9, pag. 678.

(2) Rheinisch-Westph. Zeitung, 25 Okt. 1905.

dono della Società delle scienze di Gottinga, di due volumi delle *Opere del dott. Giulio Ceradini* offerti in dono dalla vedova dell'autore, e del vol. VI, parte 2ª, della pubblicazione: *The Danische Ingolf-Expedition.*

CORRISPONDENZA

Il Segretario Cerruti dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti.

Ringraziano per le pubblicazioni ricevute:

La R. Accademia svedese delle scienze di Stoccolma; l'Accademia delle scienze di Nuova York; le Società geologiche di Edinburgo e di Sydney; il Museo Britannico di Londra; il Museo di Cape Town; l'Istituto Smithsoniano di Washington; l'Osservatorio meteorologico del Monte Bianco; l'Osservatorio di San Fernando.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA
presentate nella seduta del 3 dicembre 1905.

Alessio A. — Sulla determinazione delle costanti dell'apparato tripendolare per le misure di gravità relativa posseduto dal R. Istituto Idrografico, eseguita nel R. Osservatorio di Padova (1903-4). Determinazione della gravità relativa fra Padova e Genova (R. I. I.). Relazione (Annali Idrografici, vol. 4°, 1903-4. Genova, 1904. 4°.

Id. e *Abetti G.* — Determinazione della gravità relativa fra Venezia e Padova. Durate di oscillazione a Padova dei pendoli dell' apparato tripendolare Sterneck-Stückrath (R. I. 1). (Dagli Annali Idrografici, vol. V, anno 1901). Genova, 1905. 4°.

Angelis (De) d'Ossat G. — I coralli del calcare di Venassino (Isola di Capri). Dal vol. XII, S. 2ª, n. 16, degli Atti della R. Accademia delle Sc. fis. e mat. di Napoli). Napoli, 1905. 4. 8°.

Beobachtungen (Meteorologische) von Boroma und Zumbo in Südafrika. Boroma (Vom Sept. 1901-März 1902). Zumbo (1894 und Jänn. Feber 1895). (Sep. Abdh. aus: Jahrbücher der K. Ung. Reichsanstalt für Meteor. etc. XXXII. Band Jahrg. 1902, I Theil). Budapest, 1904. 4°.

Bollettino della Arboricoltura italiana. Periodico semestr. Anno I, 1905. Fasc. I-III. Napoli, 1905. 8°.

Ceradini G. — Opere, vol. 2. Milano, 1906.

Clément. — L'Acide formique et la force musculaire. Lyon, s. a. 8°.

Duhem P. — Les origines de la statique. Tome premier (Les sources des théories physiques). Paris, 1905. 8°.

Fauin F. — L'eclisse totale di sole del 30 agosto 1905 a Palma di Maiorca. (Dalla Riv. di Fisica, Matem. e Sc. nat. Anno VI, n. 69). Pavia, 1905.8°.

Fényi J. — Ueber Konstruktion und Funktion eines einfachen Gewitterregistrators. (Sonderabd. aus Natur und Offenbarung. 49 Band). Münster, 1903. 8°.

Fleming J. A. — The application of the Cymometer to the determination of the coefficient of coupling of oscillation transformers. (From the Proced. of the Physical Society of London, vol. XIX, June 1905). London, s. a. 8°.

Giglioli I. — Scienza ed agricoltura in Italia. Prolusione inaugurale del Corso di Chimica agraria, letta nella Sapienza di Pisa, 16 marzo 1905. Pisa, 1905. 8°.

Guerrini G. — Sulla funzione dei muscoli degenerati, 1ª Com. Dallo Sperimentale (Archivio di Biologia normale e patologica). Anno LIX, fasc. II, 1905.

— Sur la fonction de l'hypophyse. (Extr. des Arch. Italiennes de Biologie, t. XLIII, fasc. 1). Turin, 1905. 8°.

— Ueber die Funktion die Hypophyse. (Abd. aus dem Centralbl. für Allgem. Pathol. und pathologische Anatomie. XVI. B., n. 5). Jena, 1905. 8°.

Longo B. — Il Pinus leucodermis Ant. in Basilicata. (Ann. di Bot., vol. III, fasc. 1°). Roma, 1905. 8°.

Mattirolo O. — Congresso internazionale botanico a Vienna. (Anno III. Annali di Botanica, fasc. 2°). Roma,1905. 8°.

Id. e *Soave M.* — Sui risultati ottenuti coll'impiego dei Bacterii « Moore » nella coltivazione dei Piselli e del Trifoglio. Torino, 1905. 8°.

Pascal E. — Contributo alla teoria della forma ternaria biquadratica e delle sue varie decomposizioni in fattori. Napoli, 1905. 4°.

Pennacchiotti G. — Intorno a problemi di meccanica riducibili a quadrature. (Atti dell'Acc. Gioenia di scienze nat. in Catania. S. 4ª, vol. XVIII). S. l. ed a. 4°.

Piotti G. — Sull'alterazione della Lherzolite di Val di Torre (Piemonte). (Dagli Annali della R. Acc. di Agric. di Torino, vol. XLVIII. Adun. del 2 luglio 1905). Torino, 1905. 8°.

The) Rumford Fund of the American Academy of Arts and Sciences. Boston, 1905. 8°.

Rynberk G. v. — I disegni cutanei dei vertebrati in rapporto alla dottrina segmentale. (Labor. di Fisiol. della R. Univ. di Roma). S. l. ed a. 8°.

Sacco F. — Collezione petrografica Cossa. Torino, s. a. 8°.

— Fenomeni stratigrafici osservati nell'Appennino settentrionale e centrale. Torino, 1905. 8°.

— Il futuro valico ferroviario attraverso l'Appennino genovese. Perugia, 1905. 8°.

— Il Piacenziano sotto Torino. Roma, 1905. 8°.

— Lenti grafitiche della zona delle Pietre Verdi in Val di Lanzo. Torino, 1904. 8°.

— Les formations ophitifères du crétacé. Aruxelles, 1905. 8°.

Semmola E. — Le nevigate di Napoli durante l'anno 1905. (Dal Rendiconto della R. Accad. di Scienze Fis. e Mat. di Napoli. Fasc. 7°, luglio 1905).

DISSERTAZIONI ACCADEMICHE
DELLE UNIVERSITÀ DI ERLANGEN, FREIBURG i. Br., GENÈVE, MARBURG E ROSTOCK.

I. — ERLANGEN.

Bartel F. — Ein Beitrag zur Kenntnis der spontanen Herzruptur. Erlangen, 1904. 8°.

Baumann A. — Ueber einen Fall von Decubitus pharyngis mit Papillombildung. Erlangen, 1904. 8°.

Bayer J. — Wie kann man der Inanitionsgefahr der Anus praeternaturalis bei brandigen Brüchen erfolgreich begegnen? Nürnberg, 1903. 8°.

Benl O. — Frühere und spätere Hypothesen über die regelmässige Anordnung der Erdgebirge nach bestimmten Himmelsrichtungen. München, 1905. 8°.

Bevermann C. — Ein Beitrag zur Lehre über Traktionsdivertikel der Speiseröhre. Erlangen, 1904. 8°.

Birckenbach L. — Ueber das Atomgewicht des Wismuths. Erlangen, 1905. 8°.

Blendinger W. — Das Cribrum der Säugetiere. Leipzig, 1904. 8°.

Brütting G. — Ueber Pseudarthrosenbildung nach Frakturen in Bezug auf Lokalisation und Aetiologie. Waldsassen, 1905. 8°.

Bryant D. L. — Beiträge zur Petrographie Spitzbergens. Erlangen, 1905. 8°.

Bunz J. A. — Experimental-Untersuchungen über die Peroxyde des Wismutes. Erlangen, 1905. 8°.

Caselmann W. — Sekundäre Oesophagustuberkulose im Anschluss an Tuberkulose des Larynx. Erlangen, 1905. 8°.

Ciolina A. — Ueber Hygrome in der Kniekehle. St. Ingbert, 1904. 8°.

Dessauer P. — Ueber Venenthrombose, nebst einem Fall von marantischer Thrombose. Erlangen, 1904. 8°.

Dietrich W. — Kants Raumlehre und ihr Verhältnis zur Geometrie. Halle, 1904. 8°.

Dormann O. — Beitrag zur Kenntnis der Glutinpeptone. Erlangen, 1904. 8°.

Ehrhart S. B. — Die Verteilung der Temperatur und des Luftdruckes auf der Erdoberfläche im Polarjahre 1882-1883 dargestellt durch die Isothermen-und Isobaren-Karten der zwölf Monate und des Jahres September 1882 mit August 1883. Stuttgart, 1902. 8°.

Fisseler O. — I. Ueber colloidale Verbindungen des Eisens, Mangans und Kupfers. II. Ueber die chemische Natur des Ferratin. Erlangen, 1904. 8°.

Fleckenstein A. — Eigenschaften von Salzlösungen in Gemischen von Alkohol und Wasser. Erlangen, 1904. 8°.

Friedländer G. — Ueber das Verhalten der Reflexe bei Tabes dorsalis. Erlangen, 1905. 8°.

Funccius B. — Ueber von versprengten Nebennierenkeimen ausgehende Tumoren beider Nieren kompliziert durch Hufeisenniere. Erlangen, 1905. 8°.

Gah H. — Beitrag zur Kasuistik der Kombination von Hysterie mit organischer Herzklappenerkrankung. Erlangen, 1905. 8°.

Gebhardt A. — Ueber den Dampfdruck von Quecksilber und Natrium. Leipzig, 1904. 8°.

Gerlach L. — Die anatomisch-histologische Technik des neunzehnten Jahrhunderts und ihre Bedeutung für die Morphologie. Erlangen, 1904. 8°.

Glatzel W. — Ueber Banti'sche Krankheit. Erlangen, 1905. 8°.

Hasse P. — Kontakterscheinungen am Granite der Luisenburg bei Wunsiedel. Erlangen, 1905. 8°.

Hauck L. — Ueber das Verhalten der Leukozyten im II. Stadium der Syphilis vor und nach Einleitung der Quecksilbertherapie. Erlangen, 1905. 8°.

Hayakawa M. — Ueber Additionsprodukte α-β-ungesättigter Ketone. Erlangen, 1905. 8°.

Heinrich A. E. — Ueber Tabes dorsalis im jugendlichen Alter. Erlangen, 1905. 8°.

Hess A. — Methode zu Bestimmung der Volumenänderung beim Schmelzen. Königsbug, 1905. 8°.

Hofmann J. — Ueber die Emission von Oxyden. Erlangen, 1904. 8°.

Hofmann O. — Das Munddach der Saurier. Leipzig, 1904. 8°.

Hofmeier G. — Ueber anorganische Kryptoïde und Kolloïde. Erlangen, 1904. 8°.

Huber E. — Ueber die Erfahrungen in der Behandlung der Hydrozele. Erlangen, 1905. 8°.

Kalb O. — Ueber einen Fall von halbseitiger Sklerodermie mit hochgradiger Atrophie, zugleich ein Beitrag zur Lehre der Metamerie. Erlangen, 1904. 8°.

Kawasoye M. — Ueber die biochemische Diagnose der Schwangerschaft. Erlangen, 1904. 8°.

Kessler A. — Zur Kenntnis einiger Benzimidazolderivate des 4. 2. Nitramidophenylamins. Erlangen, 1904. 8°.

Klauser R. — Ein Fall von Invagination mit Gangrän des Invaginans. Nürnberg, 1904. 8°.

Koehne W. — Sigillarienstämme, Unterscheidungsmerkmale, Arten, Geologische Verbreitung. Berlin, 1904. 8°.

Krasser H. — Unfall und Lungentuberkulose. Erlangen, 1905. 8°

Kreuter E. — Die angeborenen Verengerungen und Verschliessungen des Darmkanals im Lichte der Entwicklungsgeschichte. Leipzig, 1905. 8°.

Leuze W. — Zur Kenntnis kolloidaler Metalle und ihrer Verbindungen. Erlangen, 1904. 8°.

Lewy W. — Die Aseptik in der Landpraxis. Erlengen, 1904. 8°.

Limmer F. — Ueber Benzimidazole und Derivate des Parachlororthophenylendiamins. Erlangen, 1904. 8°.

Lobenhoffer W. — Ueber die Entwicklung der Abszessmembran bei Gehornabszess. Erlangen, 1905. 8°.

Ludewig W. — Ueber Kieselsäuregel. Ueber Titrationen von Alkalisilicaten. Ueber Erdalkalisilicate und ihr Verhalten gegen Alkalilaugen. Erlangen, 1905. 8°.

Matzdorff O. — Ueber die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Acetophenonacetessigester (Phenacylacetessigester) und Acetophenonaceton (Phenacylaceton). Erlangen, 1905. 8°.

Mehrtens G. — Ueber Endiminotriazole. Erlangen, 1905. 8°.

Meussdoerffer E. — Einwirkung der Chloressigsäuren auf aromatische primäre Hydrazine. Erlangen, 1904. 8°.

Nauenberg J. — Die konforme Abbildung eines Flächenstückes, das von einer algebraischen Kurve 2n^{ter} Ordnung begrenzt wird. Berlin, 1904. 8°.

Oberembt K. — Der Gneiss von Vordorf bei Wunsiedel und seine Beziehungen zu den umliegenden Granitmassiven. Erlangen, 1905. 8°.

Oehmig O. — Beitrag zur Kenntnis der Kerzaneurysmen. Erlangen, 1905. 8°.

Opfermann G. — Untersuchungen in der Benzoxazol- und in der Toluoxazolreihe. Erlangen, 1905. 8°.

Orth H. — Die Erfolge der Freiluftliegekur bei der Behandlung der Lungentuberkulose an der medizin. Klinik der Universität Erlangen. Erlangen, 1905. 8°.

Preu W. — Das Abwasser von Erlangen und die Regnitz an der Einmündung des Kauptsiels. Erlangen, 1905. 8°.

Ransohoff F. — Zur Kenntnis des Rutheniums. Cassel, 1905. 8°.

Reiche M. — Ueber Diketonaphtophenazin. Erlangen, 1904. 8°.

Reiger R. — Untersuchungen über Entladungen. Erlangen, 1905. 8°.

Reitz K. H. — Ueber das Verhalten von Mono- und Polyhalogenorganomagnesiumverbindungen zu den Alkaloidderivaten Cotarnin und Hydrastinin. Marburg, 1905. 8°.

Rinck A. — Einwirkung dor Organomagnesium verbindungen auf Alkylidenbasen. Erlangen, 1905. 8°.

Rodler K. — Ein Fall von primärem multiplem Karzinom des Magens und der Vulva. Erlangen, 1904. 8°.

Rumpf F, — Beitrag zur Kenntnis der Huminsubstanzen. Erlangen, 1904. 8°.

Sandner F. — Ein Fall von primärem Melanosarcom des Rectums. Ansbach, 1904. 8°.

Schaffnit K. — Ueber die Nektarien der Ranunculaceen unter Berüchsichtigung der Stucktur der kronartig gefärbten Blütenteile. s. l., 1904. 8°.

Schindler A. K. — Die Abtrennung der Kippuridaceen von den Halorrhagaceen. Leipzig, 1904. 8°.

Schmidt H. — Systematisch-anatomische Untersuchungen des Blattes der Campanuloideen. Erlangen, 1904. 8°.

Schopohl H. — Ein Fall von Glaskörperabszess mit tödlicher Meningitis. Erlangen, 1904. 8°.

Schowalter E. — Chemisch-geologische Studien im vulkanischen Ries bei Nördlingen. Erlangen, 1904. 8°.

Schulz F. — Geomorphologische Studien in den Ampezzaner Dolomiten. Bamberg, 1905. 8°.

Schütz G — Der Reinlichkeitszustand künstlicher und natürlicher Mineralwässer nebst einer übersichtlichen Darstellung der gezüchteten Kleinwesen. Erlangen, 1904. 8°.

Schwarz K. — Ueber die operative Behandlung gutartiger Erkrankungen des Magens mit kasuistischen Mitteilungen aus der chirurgischen Klinik zu Erlangen. Erlangen, 1904. 8°.

Schwarzbart J. — Anatomische Untersuchungen von Proteaceen-Früchten und Samen. Leipzig, 1904. 8°.

Schweizer L. — Ueber Produkte der alkalischen Hydrolyse des Caseins. Erlangen, 1904. 8°.

Seidel K. — Ueber Salze des Antimontrichlorids mit Chlorkalium und einige analoge Derivate mit organischen Säuren. Erlangen, 1904. 8°.

Sers E. — Zur Kasuistik der akuten Bromoformvergiftungen. Erlangen, 1904. 8°.

Straus H. — Ueber die Oxydation des symmetrischen und asymmetrischen α, β Naphtazins. Erlangen, 1905. 8°.

Strub F. — Ueber Bence-Jonessche Albuminurie. Erlangen, 1905. 8°.

Trenkle W. — Ueber das magnetische Verhalten von Eisenpulver verschiedener Dichte. Erlangen, 1905, 8°.

Trenkner K. — Neue Untersuchungen über das Ruthenium. Salzungen, 1905. 8°,

Vierling H. — Ueber die Oxydation von Ferrosalzlösungen. Bamberg, 1904. 8°.

Voit W. — Berichte über 50 an der Erlanger Klinik ausgeführte Radikaloperationen von Leistenhernien. Erlangen, 1904. 8°.

Wagenknecht W. — Beiträge zur Kenntnis des Tellurs. Erlangen, 1905. 8°.

Wolbring W. — Ueber Reaktionen zwischen Diazoniumsalzen und Malonsäure. Erlangen, 1904. 8°.

II. — Freiburg i. B.

Andersen Aars L. — Ueber die analytische Bestimmung von Beryllium und den sogenannten selten Erden, nebst Analysen von Phenakit, Monazit, Euxenit, Hellandit und Uwarovit, Kristiania, 1905. 8°

Bernheim R. — Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Sulfonsäureester und über Aetylsulfonderivate des p-Phenetidins. Freiburg, 1904. 8°.

Blank L. — Ueber osteoplastische Trepanation bei Epilepsie. Freiburg, 1905. 8°.

Blum W. — Ueber angeborene Halsgeschwülste und über einen Fall von Hygroma colli congenitum cysticum. Essen-Ruhr, s. a. 8°.

Claussen P. — Zur Entwickelungsgeschichte der Ascomyceten, Boudiera. Leipzig, 1905. 4°.

Gärtner J. — Die Operation bei Carcinom der äusseren Genitalien des Weibes. Freiburg, 1905. 8°.

Geiser E. — Basalte und Basalttuffe der Schwäbiscen Alb. Stuttgart, 1904. 8°.

Gierke E. — Das Glykogen in der Morphologie des Zellstoffwechsels. Jena, 1905. 8°.

Gross O. — Ueber die Ausscheidung der Alkalinen und alkalischen Erden im Harn. Freiburg, 1905. 8°.

Gruber K. — Ueber die Erfolge der Krönleinschen temporären Resection der äusseren Orbitalwand bei Entzündungen der Augenhöhle. Freiburg, 1905. 8°.

Grüter R. — Zur Kenntniss der Aldehyde der Naphtalin- und Benzolreihe. Freiburg, 1905. 8°.

Gulkin E. — Das meningeale Cholesteatom. Freiburg, 1905. 8°.

Hagen F. — Ein epithelialer Tumor der Irishinterfläche. Freiburg, 1905. 8°.

Halle M. — Die Behandlung bei spondylitischen Lähmungen. Freiburg, 1905. 8°.

Haupt A. — Ueber einen verkalkten Tumor der Bursa präpatellaris. Freiburg, 1905. 8°.

Hauser H. — Untersuchungen über den Vaccineerreger. Freiburg, 1905. 8°.

Heisler A. — Untersuchungen über die Infectiosität von Tuberkelbazillen verschiedener Herkunft. Müchen, 1905. 8°.

Heuss A. — Zur Kenntniss der aromatischen Aldheyde. Freiburg, 1904. 8°.

Hirschfeld R. — Ueber Psychosen im Senium. Freiburg, 1904. 8°.

Hoffer R. — Die klinische Stellung der einfachen Melancholie. Freiburg, 1904. 8°.

Huck K. — Ueber congenitale Cystennieren. Freiburg, 1904. 8°.

Isaac A. — Ueber Heilung der chronischen Lungenaffektion eines Kindes durch Hinzutreten eines akuten Gelenkrheumatismus. Berlin, 1904. 8°.

Jacobsohn L. — Fermente, Antifermente und ihre Beziehungen zu den Toxinen. Freiburg, 1905. 8°.

Kahl R. — Ueber die Paarung von Säurehydraziden mit Zuckerarten. Berlin, 1904. 8°.

Kehr K. — Zur historischen Entwicklung der Lehre vom Kopfschmerz. Freiburg, 1905. 8°.

Keller O. — Die Gewichtsverhältnisse bei progressiver Paralyse. Freiburg, 1904. 8°.

Klaus A. — Ueber die Entwickelung der kinetischen Gasthenie und ihre Bedeutung für die moderne Physik. Freiburg, 1904. 8°.

Korte E. — Ein Beitrag zur Unfallsentschädigung von Augenverletzungen im Baugewerbe. Braunschweig, 1904. 8°.

Kroemer F. — Beitrag zur Lehre der Psychosen nach Kopverletzung, Freiburg, 1905. 8°.

Landwehr K. — Zur Kausistik der Verrenkungsbrüche des Talocruralgelenks. Köln, 1905. 8°.

Lyon C. — Ein Fall von Enchendrom der Glandula Submaxillaris. Freiburg, 1905. 8°.

Moses H. — Ein Fall von Hemiplegie nach Apoplexie während eines epileptischen Anfalles. Freiburg, 1905, 8°.

Müller F. — Ueber einen Fall von ausgedehnter Kiefernekrose nach Zahnextraktion. Freiburg, 1905. 8°.

Müller K. — Beiträge zur Chemie niederer Pflanzen. 1. Die chemische Zusammensetzung der Zellmembranen bei verschiedenen Kryptogamen. 2. Beitrag zur Kenntnis der ätherischen Oele bei Lebermoosen. Strassburg, 1905. 8°.

Nägeli W. — Ueber Derivate des p-Jodacetanilids mit mehrwertigem Jod und die Darstellung einer Amidojodiniumverbindung. Freiburg, 1905. 8°.

Nothdurft O. — Einige Versuche über den Hallwachs- und Le Bon-Effekt. Freiburg, 1904. 8°.

Pretzell C. — Zur Kenntnis der isomeren Säuren der Formel: $C_4 H_6 O_2$. Freiburg, 1904. 8°.

Reiche A. — Ueber abnorme paralytische Kontrakturen an der unteren Extremität nach spinaler Kinderlähmung. Langensalza, 1905. 8°.

Riebes W. — Ueber die Leukocyten bei der Säuglingsatrophie nebst eigenen Leukocytenzählungen in zwei atrophischen Kindern. Freiburg, 1905. 8°.

Rieke R. — Ueber drei Jodbenzaldheyde und Derivate derselben, insbesondere einige sich von ihnen ableitende Jodiniumverbindungen. Freiburg, 1905. 8°.

Rosenberger S. — Beitrag zur Tuberkulose in den quergestreiften Muskeln. Köln, 1905. 8°.

Rössler E. — Jodsmetrische Bestimmung von Ammoniak, Ammonsalzen und anderen stickstoffhaltigen Körpern mit Hilfe von Alkalihypobromit. Freiburg, 1904. 8°.

Roth E. — Ueber die chirurgische Behandlung der Darminvagination im Kindesalter. Langensalza, 1905. 8°.

Rubinstein H. — Ueber Reposition en Masse von Hernien. Freiburg, 1905. 8°.

Schmitz A. — Die Scopolamin-Morphium-Narkose nach den Erfahrungen an der Freiburger Universitäts-Ohren-Klinik. Berlin, 1905. 8°.

Schrader E. — Ueber Kondensationen mit aromatischen Aldheyden. Freiburg, 1905. 8°.

Schragenheim S. — Ein Beitrag zur Manie-Frage. Freiburg, 1905. 8°.

Schuler H. v. — Die Behandlung des Typhus abdominalis mit besonderer Berucksichtigung des Lactophenins. Freiburg, 1904. 8°.

Schweisthal J. — Beiträge zur Kenntnis einiger Chinolinderivate. Freiburg, 1905, 8°.

Simonis M. — Zur Kenntnis orthosubstituierter Jodverbindungen mit mehrwertigem Jod. Berlin, 1905. 8°.

Snethlage E. — Ueber die Frage vom Muskelansatz und der Herkunft der Muskulatur bei den Artrhropoden. Freiburg, 1905. 8°.

Stahl W. — Bakteriologische und chemische Untersuchungen über Verunreinigung und Selbstreinigung kleinerer Flussläufe in der Umgebung von Freiburg i. Br. Freiburg, 1904. 8°.

Steuernthal H. — Periostale und endostale Knorpel- und Knochenneubildung bei Arthritis deformans. Erbelfeld, 1905. 8°.

Strisower V. — Ueber symmetrische Lipome. Freiburg, 1905. 8°.

Szamoylenko E. — Muskulatur, Innervation und Mechanismus der Schleuderzunge bei Spelerpes fuscus. Freiburg, 1904. 8°.

Teloo L. — Beitrag zur solitären Tuberkulose der Chorioidea. Krefeld, 1905. 8°.

Voegtlin K. — Beiträge zur Kenntnis des Phenläthers und seiner Homologen. Freiburg, 1904. 8°.

Wachter H. — Ueber die Abgrenzung der vaginalen von der abdominalen Coeliotomie. Freiburg, 1905. 8°.

Weil E. — Ueber die Einwirkung von Thiophenolen auf Chlornitroderivate des Naphtalins. Freiburg, 1905. 8°.

Welter O. — Zur Kenntnis des p-Xylylaldehydes. Freiburg, 1904. 8°.

Wesel T. v. — Die neueren Methoden der Blepharoplastik. Freiburg, 1905. 8°.

Wichern G. — Ueber Chinolinazine. Hamburg, 1905. 8°.

Windenhorn L. — Ein Beitrag zur klinischen und forensischen Bedeutung der epileptischen Dämmerzustände. Freiburg, 1905. 8°.

Willms W. — Zur Statistik der Zwillingsschwangerschaft. Freiburg, 1905. 8°.

Witte K. — Beiträge zur Kenntnis der para- und ortho-Oxychinolone. Freiburg, 1904. 8°.

Zabel W. — Zur Casuistik der Gefässtumoren des Centralnervensystems. Freiburg, 1905. 8°.

III. — Genève.

Adjarof M. — Recherches expérimentales sur la physiologie de quelques algues vertes. Genève, 1905. 8°.

Ankersmit S. — Étude sur une nouvelle synthèse des naphtazines. Genève, 1905. 8°.

Aubert L. — Contribution à l'étude de la suture des tendons. Genève, 1905. 8°.

Bachofner K. — Contribution à l'étude de l'électrolyse du Sulfate de Sodium. Genève, 1904. 8°.

Bach-Tcherven A. — Le traitement marin de la tuberculose infantile et l'asile Dolfus à Cannes. Genève, 1905. 8°.

Bacovescu A. — Sur quelques dérivés de l'orthoxylylamine. Genève, 1904. 8°.

Bader W. — Étude sur les acides alphylanthraniliques. Genève, 1904. 8°.

Balavoine P. — Étude critique sur le dosage du bismuth et sa séparation du plomb. Genève, 1905. 8°.

Barth J. — Sur un nouveau colorimètre et sur l'analyse colorimétrique de quelques substances. Genève, 1904. 8°.

Bégack C. — Données expérimentales applicables à l'usage interne de l'Adrénaline et à l'emploi de cette substance dans le traitement de la Syncope chloroformique. Genève, 1905. 8°.

Belkind A. — La cryoscopie du lait de la femme. Genève, 1905. 8°.

Berestovisky F. — Contribution à l'étude de quelques névroses réflexes d'origine nasale (Épilépsie, Neurasthénie, Chorée et Tic). Genève, 1905. 8°.

Bermann M. — Publication d'un cas de monstre, avec 3 planches. Genève, 1905. 8°.

Bon A. — Sur l'anhydride acétoarsénieux et quelques composés analogues. Genève, 1905. 8°.

Borel C. — Contribution à l'étude du diagnostic des ruptures intestinales par traumatismes. La Chaux-de-Fonds, 1905. 8°.

Borel R. — Du placement des aliénés criminels en Suisse. Saint-Blaise, 1905. 8°.

Bornand L. — Étude critique des différentes méthodes de dosage du fer et de l'aluminium et de leur séparation quantitative par formation d'aluminate. Genève, 1904. 8°.

Botcheff B. — Contribution à l'étude des glandes parathyroïdes chez la taupe et la musaraigne. Genève, 1905. 8°.

Bourquin J. — Cestodes de mammifères. Le genre Bertia. Genève, 1905. 8°.

Bünzly H. V. — Recherches sur l'oxydation du β-β-Dinaphtol et préparation synthétique de combinaisons d'Acridinium, de Xanthonium et de Thioxanthonium. Genève, 1905. 8°.

Caspari G. — Les injections sous-cutanées d'eau salée chez les tuberculeux: leur valeur diagnostique. Genève, 1904. 8°.

Catalogus studiosorum Marpurgensium. Fasciculus tertius ex serie recentiore depromptus, annos usque ab 1668 ad 1681 complectens. Marburg, 1905. 4°.

Chéridjian Z. — Des phénomènes d'obstruction et d'occlusion fonctionnelles dans les ulcérations tuberculeuses de l'intestin. Genève, 1905. 8°.

Chmielewska W. — Le liquide céphalo-rachidien dans les hémorrhagies du névraxe. Genève, 1905. 8°.

Collet L. W. — Étude géologique de la chaîne Tour Saillère-Pic de Tanneverge avec une carte au 1 : 50,000 coloriée géologiquement et plusieurs profils, croquis et photographies. Berne, 1904. 4°.

Corcelle A. — Étude de l'action des sulfates alcalins sur le phosphate tribarytique. Genève, 1904. 8°.

Denzler W. — Sur quelques dérivés de l'O-aminobenzophénone. Genève, 1905. 8°.

Descoeudres F. — Du pronostic et du traitement de la tuberculose du genou. Genève, 1905. 8°.

Deutsch J. — Essai sur une nouvelle méthode pour la détermination du poids atomique du chlore. Genève, 1905. 8°.

Dumitrescou G. — Recherches sur la composition chimique de quelques roches des Carpathes Roumains. Bucarest, 1905. 8°.

Eliasberg O. — Action des alcalis sur les Jodoalcoylates de la série de la quinoléine. Genève, 1905. 8°.

Engler H. — Amino- et oxyquinolones. Genève, 1905. 8°.

Ernst H.-W. — Nouvelle synthèse des phénylacridines. Genève, 1905. 8°.

Fellenberg T. de. — Application de la réaction de Grignard à quelques Cétones. Berne, 1905. 8°.

Frigoff Z. — Action de la Subcutine sur la vitalité du tissu thyroïdien transplanté. Genève, 1905. 8°.

Girard M. — Recherches sur quelques dérivés de la papavérine. Genève, 1905. 8°.

Goukassian W. — De la greffe de tissu thyroïdien provenant d'animaux morts. Genève, 1905. 8°.

Guérassimoff A. — 1. L'oxydation de l'alcool allylique par $K_3 Fe Cy_6$. 2. Recherches sur des acides naphténiques de Bakou. 3. Sur le dosage des groupes O-R, N-R. Genève, 1905. 8°.

Guerdjikoff N. — Diagnostic du début du travail de l'accouchement. Genève, 1905. 8°.

Hess H. — Méthylation du Pyrogallol. Genève, 1904. 8°.

Hoch T. — Etude sur quelques fonctions de l'azote pentavalent dans la série de la phénylacridine. Genève, 1904. 8°.

Ierschoff S. — Recherches sur les formes cristallines de quelques nouvelles substances organiques, Genève, 1905. 8.°.

Ignatieff M. J. — Étude expérimentale sur l'épiosine (de Vahlen). Genève, 1905. 8°.

Issailovitch-Duscian. — Explication de la Syncope primitive dans la chloroformisation. Genève, 1904. 8°.

Itine M. — Un cas de fracture du crâne; accident ou crime? Genève, 1904. 8°.

Ivanoff J. — Contribution à l'étude des glandules parathyroïdes chez les rongeurs (Cobaye et Mulot). Genève, 1905. 8°.

Jeanneret M. — Beitrag zur pathologischen Anatomie der Extrauterin Gravidität. Genf, 1905. 8°.

Kalbfleisch C. — Galeni de causis continentibus libellus a Nicolao Regino in sermonem latinum translatus. Primum edidit C. Kalbfleisch. Marburg, 1904. 4°.

Kamenzove Z. — La Stovaïne. — Étude expérimentale. Genève, 1905. 8°.

Kaufmann-Aglitzky E. — Contribution à l'étude de la grossesse au début avec quelques considérations sur la valeur des contractions partielles. Genève, 1905. 8°.

Kerkis C. — Les vasoconstrictines des sérums normaux. Genève, 1905. 8°.

Kipper H. — Étude sur les condensations des acides o-chlorobenzoïque et méthoxychlorobenzoïque en présence du cuivre comme agent catalysateur. Genève, 1905. 8°.

Kisseleva M. — Contribution à l'étude des affections des organes respiratoires consécutives aux emphyèmes chroniques des cavités accessoires du nez. Genève, 1905. 8°.

Koch O. — Recherches sur la papavérine. Genève, 1905. 8°.

Kontitch P. — De l'influence de la station debout ou couché sur l'élimination du bleu de Méthylène. Genève, 1905. 8°.

Kucharzewska M. — Influence de la température sur la vitalité du tissu thyroïdien séparé de l'organisme. Genève, 1904. 8°.

Lessert R. de. — Observations sur les araignées du Bassin du Léman et de quelques autres localités suisses. Genève, 1904. 8°.

Majdracoff A. — Sur un cas de doigts hippocratiques unilatéraux. Genève, 1905. 8°.

Mitnitskaia E. — Essais de transplantation du Thymus. Genève, 1905. 8°.

Monnier A. — Les matières minérales et la loi d'accroissement des végétaux. Genève, 1905. 8°.

Moukhtar A. — Contribution à l'étude de la méningite cérébro-spinale à forme prolongée. Genève, 1904. 8°.

Nemsky N. — Contribution à l'étude des Phénomènes psychiques accompagnant l'atrophie jaune aiguë du foie. Genève, 1905. 8°.

Neuhaus F. — Contribution à l'étude des ferments oxydants. I. De l'action combinée de la péroxydase et de la catalase. II. La catalase de l'urine normale et pathologique. Genève, 1905. 8°.

Nicoloff T. — Sur le type floral et le développement du fruit des juglandées. (Études de Morphol. et de Physiol. cell. faites au Labor. de Bot. dirigé par M. R. Chodat, VII). Genève, 1905. 8°.

Peter W. — Étude sur les acides Naphthoylbenzoïques. Genève, 1904. 8°.

Pintza A. — Contribution à la détermination physico-chimique du poids atomique de l'azote. Genève, 1904. 8°.

Radmilovitch W. — Contribution à l'étude des luxations récidivantes du coude. Genéve, 1905. 8°.

Rigopoulos J. — De la prétendue action antagoniste du permanganate de potasse vis-à-vis de la morphine. Genève, 1905. 8°.

Rounné M. — Étude comparative sur la résistance des tissus thyroïdien et parathyroïdien. Genève, 1905. 8°.

Schapiera L. — Contribution à l'étude de la tuberculose conglomérée du foie. Genève, 1905. 8°.

Schenk C. — Recherches sur quelques dérivés acridiniques. Genève, 1905. 8°.

Scheuer O. — Recherches sur la préparation des oxydes d'azote au moyen de décharges à hautes tensions. Genève, 1905. 8°.

Schidlof A. — L'hystérésis magnétique aux fréquences élevées das le Fer, le Nickel et les Aciers au nickel. Genève, 1905. 8°.

Schmid A. — Recherches dans la série des acridines. Genève, 1905. 8°.

Schmidlin J. — Dipeptides de la phénylglycine combinée avec la Glycine, Alanine, Asparagine et l'Acide asparagique. — Colorants basiques dérivés du triphénylméthane renfermant du soufre. Genève, 1905. 8°.

Soustchinsky M. — Deux cas de récidive de grossesse tubaire. Genève, 1905. 8°.

Spindler O. v. — Sur quelques dérivés de l'acide 2, 6 diaminodiphénylamine-4-carboxylique et sur un nouveau dérivé d'azonium. Genève, 1905. 8°.

Sprenger C. — Étude sur la réaction de Hofmann. Genève, 1905. 8°.

Stavrulopulos A. X. — Sur quelques dérivés de la 8 . nitroquinoléine. Genève, 1905. 8°.

Stefanesco G. — Recherches sur l'action de l'acide chlorhydrique sur divers silicates. Genève, 1905. 8°.

Suter J.-F.-M. — Recherches sur les dérivés méthylés des acides oxybenzoïques et synthèse de l'antiarol. Genève, 1904. 8°.

Taponier E. — Étude de l'action des bromures alcalins sur le carbonate de Baryum. Genève, 1905. 8°.

Tchernetzky Z. — Un cas de carcinome primitif du rein. Genève, 1905. 8°.

Telatizky R. — De la Cytologie du liquide des vésicatoires et de sa valeur diagnostique. Genève, 1905. 8°.

Théodoroff A. — De la procidence du cordon ombilical dans les Maternités suisses. Sa fréquence st son pronostic pour l'enfant. Genève, 1905. 4°.

Torre A. La. — Recherches sur quelques naphtacridines. Genève, 1905. 8°.

Tsyrowitch C. — De la mort subite par hypertrophie de la glande thyroïde et du thymus chez l'enfant. Genève, 1905. 8°.

Winogradoff-Mouravieff A. — Une nouvelle synthèse du phénylchrysofluorène. Genève, 1905. 8°.

Wurstemberger R. de. — Recherches synthétiques sur la série du fluorène. Genève, 1904. 8°.

Zbinden H. — Contribution à l'étude de la Psychothérapie rationnelle. Genève, 1905. 8°.

IV. — Marburg.

Achelis W. — Ueber tripolare Nervenreizung und über die Entartungsreaktion bei ermüdeten Nervenmuskelpräparaten. Marburg, 1905. 8°.

Bartels M. — Ueber Blutgefässe des Auges bei Glaukom und über experimentelles Glaukom durch Versperrung von vorderen abführenden Blutbahnen. Berlin, 1905. 8°.

Bepler O. — Summationsversuche am ermüdeten Muskel. Marburg, 1904. 8°.

Bösenberg H. — Beiträge zur Kenntnis der Spermatogenese bei den Arachnoiden. Marburg, 1905. 8°.

Buck E. — Ueber den hellroten Phosphor und seine Beziehungen zu den übrigen Modifikationen des Phosphors. Marburg, 1904. 8°.

Buff M. — Ueber Chinitrole und Chinole aus Di-Tri-und Tetrabrom-p-Kresol und ihre Umwandlungsprodukte. Marburg, 1904. 8°.

Drinhausen P. — Neuere Bestrebungen schwere atonische Postpartumblutungen zu stillen. Marburg, 1905. 8°.

Drost J. — Ueber Brom-und Chlorderivate des p-Isopropyl-und des p-Tertiäramylphenols. Marburg, 1905. 8°.

Eichwald E. — Neuere Untersuchungen über die flüssigen Kristalle. Marburg, 1905. 8°.

Engel W. — Ueber Derivate der Ortho-Dibenzoylaethandicarbonsäure. Marburg, 1905. 8°.

Fischer H. — Beiträge zur Kenntnis der 4-Oxy-1-2-Toluylsäure. Marburg, 1904. 8°.

Förster R. — Ueber die Asymmetrie der Ablenkungen und ihren Zusammenhang mit der Asymmetrie der Schwingungen bei einem magnetischen Horizontalintensitätsvariometer. Marburg, 1905. 8°.

Fries K. — Ueber die Einwirkung von Brom auf aromatische Amine. Marburg, 1905. 8°.

Gefe O. — Ueber Ureterunterbindung bei Unmöglichkeit der Implantation in Blase oder Darm. Marburg, 1904. 8°.

Gerling O. — Statistische Untersuchungen über das Auftreten und die Prognose der Netzhautblösung. Marburg, 1904. 8°.

Goll G. — Ueber phenylierte Chinoxaline und Benzimidazole. Marburg, 1904. 8°.

Gosch C. J. — Ein Fall von Nierenechinococcus aus der gynäkologischen Abteilung der Universitäts-Frauenklinik zu Marburg. Marburg, 1905. 8°.

Gunckell A. — Nachweis der Entstehung von Jonen bei Bildung und Zerfall von Ozon, und aus einigen anderen Gasen. Marburg, 1905. 8°.

Haars O. — Ein Beitrag zur Kenntnis der Corydalis-Alkaloide. Marburg, 1904. 8°.

Happich C. — Ueber Oesophagusmissbildungen. Zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der Entwickelungsgeschichte von Oesophagus und Trachea. Marburg, 1905, 8°.

Hartog E. — Experimentelle Beiträge zur Formaldehyd-Wasserdampfdesinfektion. Marburg, 1905. 8°.

Heller H. — Ueber zwei Reduktionsprodukte des 2.4-Dinitrophenylacetessigesters. Marburg, 1904. 8°.

Hoepfner T. — Ueber einen Fall von Wangenspalte und Missbildung des Ohres. Marburg, 1904. 8°.

Holm F. H. — Untersuchungen über das β-Alanin. Marburg, 1904. 8°.

Jacobs A. — Das Verhältnis k der beiden specifischen Wärmen $\frac{c_p}{c_v}$ von Ozon. Marburg, 1904. 8°.

Jehn G. — Untersuchungen über die *M*-Toluidinsulfosäure. Marburg, 1904. 8°.

Kircher A. — Ueber die mydriatisch wirkenden Alkaloide der Datura Metal, Datura quercifolia und Datura arborea. Marburg, 1905. 8°.

Knierim G. — Ueber Exstirpation des Schultergürtels nach Küster. Marburg, 1905. 8°.

Köhler B. — Einwirkung neuerer Desinficienten, besonders des Hydrargyrum oxycyanatum, auf infizierte Instrumente. Marburg, 1905. 8°.

Kortenbach J. — Chlorierungsprodukte des o-Kresols und ihr Verhalten gegen Brom und Salpetersäure. Marburg, 1905. 8°.

Küster H. — Zur Morphographie und Siedelungskunde des oberen Nahegebietes. Marburg, 1905. 8°.

Meyer P. — Beiträge zur Kenntnis der p-Homosalicylaldehyds, des p-Homosaligenins und der p-Homosalicylsäure. Marburg, 1905. 8°.

Mosheim K. — Die Heilungsaussischten der Lungentuberkulose bei spontanem und künstlichem Pneumothorax. Marburg, 1905. 8°.

Mozer F. — Ueber die Beweglichkeit des Herzens bei Lageveränderungen des Körpers. Marburg, 1904. 8°.

Noll K. — Ueber Derivate des p-Xylols. Marburg, 1904. 8°.

Nöll L. — Zur Physiologie der Irisbewegung. Marburg, 1904. 8°.

Ochs J. — Beiträge zur Kenntnis des Acenaphtens. Marburg, 1905. 8°.

Ochsenius K. — Das Trachom und seine geographische Verbreitung in Hessen auf Grund des Materials der Marburger-Augenklinik 1. 4. 1890-1. 4. 1904. Marburg, 1904. 8°.

Poensgen J. — Ueber Bedeutung des Meconiumabgangs während Schwangerschaft und Geburt. Marburg, 1904. 8°.

Pötzsch O. — Ueber die Entwicklung von Niere, Pericard und Herz bei Planorbis corneus. Marburg, 1904. 8°.

Primer K. — Ueber die Bedeutung der Selbstunterstützung des Muskels für die Summation. Marburg, 1905. 8°.

Remlinger A. — Zur Statistik der Arteriosklerose. Marburg, 1905. 8°.

Reuber O. — Die Basalte südlich von Homberg a. d. Efze bis zum Knüllgebirge. Marburg, 1904. 8°.

Rieländer A. — Das Paroophoron. Marburg, 1904. 8°.

Rodriguez E. — Ein Beitrag zur Pathologie der Linse. Marburg, 1905. 8°.

Rotermund H. — Ueber den Capillardruck besonders bei Arteriosclerose nebst Bemerkungen über den Blutdruck bei Arteriosclerose. Marburg, 1904. 8°.

Rumpf G. — Rhizodermis, Hypodermis und Endodermis der Farnwurzel. Marburg, 1904, 4°.

Scheben L. — Beiträge zur Kenntnis des Spermatozoons von Ascaris megalocephala. Marburg, 1905. 8°.

Schindewolf J. — Ueber isolierte Verletzungen des Mesenteriums bei indirekten Gewalteinwirkungen. Marburg, 1905. 8°.

Schmidt J. E. — Beiträge zur normalen und pathologischen Histologie einigen Zellarten der Schleimhaut des menschlichen Darmkanales. Marburg, 1905. 8°.

Schmidt W. — Ueber Knochenbildung in Lunge. Lymphdrüsen und Herzklappen. Marburg, 1095. 8°.

Schridde H. — Beiträge zur Lehre von den Zellkörnelungen. Die Körnelungen der Plasmazellen. Wiesbaden, 1905. 8.°.

Schubmann W. — Ueber die Einbildung und Embryonalentwicklung von Fasciola hepatica L. (Distomum hepaticum Retz). Marburg, 1905. 8°.

Schultheiss H. — Ueber Impressionen am kindlichen Schädel. Marburg, 1905. 8°.

Tromp F. — Zur Physiologie der Irisbewegung. Marburg, 1905. 8°.

Urata T. — Experimentelle Untersuchungen über den Wert des sogen. Crede'schen Tropfens. Marburg, 1905. 8°.

Vahlkampf E. — Beiträge zur Biologie und Entwicklungsgeschichte von Amoeba limax einschliesslich der Züchtung auf künstlichen Nährböden. Marburg, 1904. 8°.

Voigts H. — Der Aufbau der normalen Aorta und die an den einzelnen Bestandteilen derselben auftretenden regressiven Veränderungen. Marburg, 1904. 8°.

Weinholz H. — Wie verhalten sich Kaiserschnitt-Kinder in den ersten Minuten ihres extrauterinen Lebens? Marburg, 1904. 8°.

Wolf W. — Statistische Erhebungen und Mitteilung interessanter Fälle aus dem Etatsjahre 1903/04 der Marburger Universitäts-Augenklinik. Marburg, 1905. 8°.

Würker W. — Ueber die Einwirkung primärer und sekundärer Amine auf Dinitrophenylpyridiniumchlorid. Marburg, 1905, 8°.

V. — Rostock.

Bath W. — Zur Theorie der gleichseitig-hyperbolischen Schnitte der Oberflächen 2. Ordnung. Rostock, 1904. 8°.

Behrens P. — Ueber Refraktion von Schallstrahlen in der Atmosphäre. Rostock, 1905. 8°.

Bernhardt G. — Anginen, Scharlach und Gelenkrheumatismus in Anschluss an die Entfernung hyperplastischer Rachenenandeln und andere Operationen in den eheren Luftwegen. Borna-Leipzig, 1905. 8°.

Berthold P. — Untersuchungen über die Bildungsgrösse einiger Stoffwechselprodukte des Typhusbazillus. Rostock, 1904. 8°.

Bierotte E. — Ueber das Verhalten des Angulus Ludovici beim Gesunden. Rostock, 1905. 8°.

Biesenbach T. — Ueber die Kohlenoxyd-und Kohlensäurespaltung der α-Phenoxyzimmtsäuren. Rostock, 1905. 8°.

Blume R. — Ueber die Einwirkung von Benzylamin und Methylbenzylamin auf das Chlormethylat des 1-Phenyl 3-Methyl 5-Chlorpyrazols. Rostock, 1904. 8 .

Blümel K. — Giebt es ein Pseudopepsin? Rostock, 1904. 8°.

Böhme E. — Studien über Konservierung und Anwendung des Stickstoffs im Harn und in der Jauche. Berlin, 1904. 8°.

Bollert K. — Ueber konzentrische Flächen zweiter Ordnung. Berlin, s. a. 8°.

Bonwitt G. — Die Gestaltungen der Ozeanwellen in einfachen und zusammengesetzen (parallelen und gekreuzten) Zügen. Rostock, 1905. 8°.

Bosch H. — Ein Fall von Glioma cerebri Beitrag zur Differential-Diagnose des Hirnabzesses. Rostock, 1905. 8°.

Buchwaldt E. — Ueber einige Phenyl-dimethyl-halogen-Pyrazolone und deren Abkömmlinge. Rostock, 1904. 8°.

Buck H. — Beiträge zur Kenntnis der ungesättigten Ketone. Rostock, 1904. 8°.

Büsing O. — Ergebnisse der Blutuntersuchungen bei Bleiarbeitern und ihre

Verwertung für die Prophylaxe der chronischen Bleiintoxikation. Rostock, 1904. 8°.

Cramer W. — Ueber einige Halogen-Thiopyrine und deren Derivate. Rostock, 1905. 8°.

Danzfuss W. — Ueber β-Naphtylthiopyrine und β-Naphtylminopyrine. Rostok, 1904. 8°.

Dobrick G. — Zur Kenntnis der Dementia paralytica beim weiblichem Geschlecht. Rostock, 1905. 8°.

Dreyer B. — Zwei Fälle von Miliartuberkulose. Berlin, 1905. 8°.

Drinhausen P. — Neuere Bestrebungen schwere atonische Postpartumblutungen zu stillen. Marburg, 1905. 8°.

Ebeling E. — Beitrag zur Kenntnis der auf multiple-Sklerose verdächtigen-Sehenervenerkrankungen. Rostock, 1904. 8°.

Eras K. — Ueber einige-α-β-Dichlorstyrole und das Methoxyphenylacetylen nebst Homologen. Rostock, 1904. 8°.

Fiedler K. — Gekoppelte Systeme. Rostock, 1905. 8°.

Forjahn G. — Beitrag zur Chirurgie des Mesenterium mit besonderer Berücksichtigung der Prognose. Boma-Leipzig, 1904. 8°.

Förster E. — Ueber den Feuchtigkeitsgehalt der Luft in seiner Beziehung zur geographischen Lage des Beobachtungsortes Rostock. Rostock, 1905. 8°.

Fuchs H. — Untersuchungen über die Ausdehnung und Verdichtung der Bodenarten unter Einfluss von Düngesalzlösungen, Kalk und Witterung. Rostock, 1904. 8°.

Gerlach E. — Klinisch-statistischer Beitrag zur Frage der Sehnenplastik und- transplantation. Rostock, 1904. 8°.

Ghiel B. v. — Ueber die o-und p-Tolylhydrazinodimethylnicotinsäuren und deren Derivate. Rostock, 1904. 8°.

Gortz E. — Ein Beitrag zur Klinik der Hysterie. Rostock 1904. 8°.

Grobelny J. — Ueber Psoriasis nach Impfung. Rostock, 1904. 8°.

Grünert A. — Die Temperaturverhältnisse der Grossherzogtümer Mecklenburg auf grund 50jähriger Beobachtungen. Schwerin, 1905. 4°.

Günther A. — Beitrag zur Kenntnis der aromatischen Antimonverbindungen. Rostock, 1904. 8°.

Gurnik G. — Zur Klimatologie von Schwerin. Kalendar des Luft-und Dunstdruckes in Schwerin nach Monaten und Dekaden für die Periode 1853-1902. Anhang: Graphische Wettertafel von Schwerin für das Jahr 1900. Rostock, 1904. 8°.

Haemann W. — Ueber Heissluftkauterisation des Ulcus durum. Rostock, 1905. 8°.

Hammer H. — Ueber die Beziehungen der Phlegmonen und Fistelbildungen in der Gegend des Trähnensackes zu den Nebenhöhlen-Eiterungen der Nase. Rostock, 1904. 8°.

Heinemann P. — Untersuchungen über die Entwicklung des Mesonderms und den Bau des Ruderschwanzes bei den Ascidienlarven. Leipzig, 1905. 8°.

Henrici D. — Die Tuberkulose des Warzenfortsatzes im Kindesalter. Wiesbaden, 1904. 8°.

Heydemann J. — Die Variationen des Herpes corneae nach den Beobachtungen der Rostocker Augenklinik vom 1. Oktober 1901 bis 1. Okt. 1904 nebst Mitteilung eines durch Facialis-Abducens- und Chordaparese komplizierten Falles von Herpes zoster ophthalmicus, Rostock, 1904. 8°.

Hikida N. — Ueber die Veränderungen im Kaninchen-Auge durch Härtung, Cadaverzustand und Naphthalinvergiftung. Rostock, 1905. 8°.

Hoffmann W. — Ueber Acetyl- und Chloracetyl-Derivate des Diphenyls sowie des Di- und Tri-Phenylmethans. Rostock 1905. 8°.

Hölken A. — Ueber Thio- und Selenoderivate des Pyridins und Lutidins. Rostock, 1904. 8°.

Hollmann M. — Beiträge zur Kenntnis der Arylhydantoine. Rostock, 1904. 8°.

Juda A. — Ueber das Delirium tremens. Berlin, 1905. 8°.

Jutrosinski B. — Ueber das Methylenditolylthiopyrin und einige Derivate des Tolyldimethylpyrazolns. Rostock, 1905. 8°.

Kleiminger F. — Ueber die Bedeutung der Tonsillen für das Zustandekommen der sogenannten « kryptogenetischen » Erkrankungen. Teterow, 1905. 8°.

Kleist E. — Ueber Polymastie. Rostock, 1904. 8°.

Koch W. — Beitrag zur Theorie und Kasuistik der Tetanie. Rostock, 1905. 8°.

Kolisch W. — Brückenabscess als Ursache der Hemiplegia alternans. Rostock, 1905. 8°.

Krietemeyer L. — Ueber Alkyl-chlorindazole des Lutidins und über die Naphthylhydrazino-dimethylnicotinsäure. Rostock, 1904. 8°.

Lejeune E. — Ueber die Behandlung der Gonorrhoe mit Gonosan. Rostock, 1905. 8°.

Leonhardt R. — Ueber die Halogen- und Thioderivate der 4-Azopyrazole. Rostock, 1904. 8°.

Maecker A. — Die Dampfdichte dissociierender N_2O_4 - Dämpfe. Rostock, 1905. 8°.

Matz H. — Zur Lehre von der Placenta praevia. Rostock, 1905. 8°.

Meyer K. — Die klinische Bedeutung der Eosinophilie. Berlin, 1905. 8°.

Nara A. — Ueber Scopolamin und seine Nebenwirkungen in der Augenheilkunde. Rostock, 1905. 8°.

Nishiyama N. — Die Kehlkopfmuskeln des Hylobates lar, verglichen mit denen anderer Affen und des Menschen. Rostock, 1904. 8°.

Nitze O. — Beitrag zur Lehre von den retroperitonealen Lipomen. Berlin, s. a. 8°.

Passow W. — Beitrag zur operativen Behandlung des sogenanntem Ileocoecaltumor. Rostock, 1905. 8°.

Peeck K. — Ein Fall von reinem Fibrom des Dünndarms, zugleich ein Beitrag zur Resektionsfrage bein Intussusception. Rostock, 1904. 8°.

Pietzner L. P. — Ueber traumatische Epithelzysten. Rostock, 1905. 8°.

Plagemann H. — Beiträge zur direkten operativen Behandlung der Wirbelsäulentuberkulose. Rostock, 1905. 8°.

Quodbach A. — Ueber die Verletzung der Arteria vertebralis dicht unterhalb des Hinterhauptes. Rostock, 1905. 8°.

Reinmöller J. — Beiträge zur Kenntnis des Verhaltens einiger Derivate der Oxalsäure im Organismus. Rostock, 1905. 8°.

Sachse H. — Ueber die Jodreaktion der Leukocyten. Rostock, 1905. 8°.

Salmony A. — Ueber einige Verbindungen der Dibrom- und Dichlormaleinsäure und ihre Ueberführung in Indigo. Berlin 1905. 8°.

Sarfert O. — Ueber β-Halogen-ω-Benzylacetophenone und einige Pyrimidinderivate. Rostock, 1904. 8°.

Schlie M. — Beitrag zur operativen Behandlung des Oesophagusdivertikel. Rostock, 1905. 8°.

Schnitzler H. — Ueber die Belichtung von krummen Flächen speziell von Rotationsflächen II. Ordnung. Rostock, 1904. 8°.

Schröder H. — Zur Dauerheilung des Brustkrebses. Ergebnisse der in der Rostocker chirurgischen Klinik 1875-1901 ausgeführten Operationen. Tübingen, 1905. 8°.

Senftner G. — Ein mechanisches Problem aus der Variationsrechnung. Rostock, 1905. 8°.

Simon H. — Ueber Halogen- und Azothioderivate des 1-Phenylpyrazols. Rostock, 1904. 8°.

Sollmann H. — Ueber Darstellung von Piperylhydrazinen auf elektrolytischen Wege. Rostock, 1904, 8°.

Spiegelberg P. — Ueber den 3-N-Aminobenzoylenharnstoff und seine Derivate. Rostock, 1905. 8°.

Steusloff U. — Torf- und Wiesenkalk-Ablagerungen im Rederang- und Moorsee-Becken. Güstrow, 1905. 8°.

Stiefelhagen A. — Dispersion flüssiger Trichloride und Tetrachloride für ultraviolette Strahlen. Berlin, 1905. 8°.

Strickrodt A. — Beiträge zur Kenntnis der α-Thiooxybuttersäure. Braunschweig, 1904. 8°.

Tehnsen W. — Ueber den Wert der Lungenheilstätten im allgemeinen und die Zweckmässigkeit und Berechtigung einer Heilstätte für Mecklenburg an der Hand eines statistischen Materials der in den letzten 20 Jahren im Rostocker Universitätskrankenhaus zur Beobachtung gekommenen Fälle von Lungenschwindsucht. Rostock, 1904. 8°.

Tsutzumi A. — Zur Kenntnis der Luxation des Nervus ulnaris nnd deren operativer Behandlung. Rostock, 1905. 8°.

Waldow F. — Beitrag zur Frage der traumatischen Hernien. Rostock, 1905. 8°.

Walther O. — Feticismus und Psychose. Ein Beitrag zur Kasuistik. Rostock, 1904. 8°.

Westphal F. — Ueber die Vorgänge in Induktorien. Rostock, 1905. 8°.

Ziegra W. — Ueber isolierte akute Osteomyelitis der processus spinosi. Rostock, 1904. 8°.

Zumbusch L. — Ueber die 2-Phenylpyrimidin 6-carbonsäure und einige Derivate derselben. Rostock, 1904. 8°.

V. C.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Cerruti (Segretario). Presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle inviate dai Soci *Mattirolo, Pascal* e *De Lapparent,* dalla Società delle scienze di Gottinga e dalla vedova del dott. *Ceradini* . . . . . Pag. 634

CORRISPONDENZA

Cerruti (Segretario). Dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti . . . » 635

BULLETTINO BIBLIOGRAFICO . . . . . » »

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 3 dicembre 1905.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Millosevich. Osservazioni della nuova cometa Schaer fatte all'equatoriale di 39 cm. dell'Osservatorio astronomico al Collegio Romano . . . . . Pag. 569
Mosso. Contributo alla fisiologia dei muscoli lisci (*) . . . . . » 570
Giambelli. Le varietà rappresentate per mezzo di una matrice generica di forme e le varietà generate da sistemi lineari proiettivi di forme (pres. dal Socio *Segre*). . . . . » »
Pochettino. Sui risultati di due ascensioni meteorologiche di palloni-sonda compiute in Castelfranco Veneto nell'agosto 1905 (pres. dal Corrisp. *Sella*). . . . . » 577
Chella. Misura del coefficiente di attrito interno dell'aria a basse temperature (pres. dal Corrisp. *Battelli*) (**) . . . . . » 584
Feliciani. Radioattività dei fanghi di diverse sorgenti minerali del Lazio (pres. dal Corrisp. *Sella*) (**) . . . . . » »
Tacconi. Datolite di Buffaure (Val di Fassa) (pres. dal Socio *Strüver*) (**) . . . . . » »
Clerici. Apparecchio per la separazione meccanica dei minerali (pres. dal Socio *Strüver*) » 585
Mameli. Sull'etere etilico triclorurato 1-2-2 (pres. dal Socio *Paternò*) . . . . . » 587
Ulpiani e *Cingolani.* Sulla fermentazione della guanina (pres. *Id.*) . . . . . » 596
Id. e *Rodano.* Elettrosintesi nel gruppo degli ossimido-eteri (pres. *Id.*) . . . . . » 601
Carrasco. Di un nuovo metodo per l'analisi elementare delle sostanze organiche (pres. dal Socio *Ciamician*) . . . . . » 608
Carrasco e *Plancher.* Nuovo metodo per determinare il carbonio e l'idrogeno nelle sostanze organiche a mezzo dell'incandescenza elettrica (pres. *Id.*) . . . . . » 613
Bargellini. Prodotti di condensazione dell'acido rodaninico colle aldeidi (pres. dal Socio *Paternò*) (**) . . . . . » 618
Id. Sopra alcuni derivati solfonici dell'anidride naftalica (pres. *Id.*) (**) . . . . . » »
Ottolenghi. Sull'ergosterina (pres. dal Socio *Menozzi*) (**) . . . . . » »
Id. Su una nuova reazione colorata della colesterina (pres. *Id.*). . . . . » »
Sani. Intorno all'olio di Arbutus Unedo (pres. dal Socio *Körner*) . . . . . » 619
Perotti. Bacteri oligo- e mesonitrofili della campagna romana (pres. dal Corrisp. *Cuboni*) » 623
Riccioli. Intorno ai reperti del dott. John Siegel sul ciclo dei corpi di Guarnieri (pres. dal Socio *B. Grassi*) (**) . . . . . » 629

MEMORIE DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

Panichi. Sulle variazioni dei fenomeni ottici dei minerali al variare della temperatura (pres. dal Socio *Strüver*) . . . . . » »

PERSONALE ACCADEMICO

Blaserna (Presidente). Comunica i ringraziamenti inviati all'Accademia dal prof. *A. Lieben* per la sua recente elezione a Socio straniero . . . . . » »
Id. Dà annuncio della morte del Socio straniero prof. *Alberto von Koelliker* . . . . . » »
Dalla Vedova. Commemorazione del Socio straniero *F. von Richthofen* . . . . . » »
Blaserna (Presidente). Informa la Classe del dono fatto all'Accademia dalla sorella del Socio generale *A. Ferrero*, di varie memorie del defunto Accademico . . . . . » 634

(*Segue in terza pagina*)

(*) Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle Memorie.
(**) Questa Nota verrà pubblicata nel prossimo fascicolo.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

506 15

Pubblicazione bimensile. *Roma 17 dicembre 1905.* **N. 12.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 17 *dicembre* 1905.

Volume XIV.° — Fascicolo 12°
e Indice del volume.

2° SEMESTRE.

ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1905

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei · qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. – *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. – *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. – *c*) Con un ringraziamento all'autore. – *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 17 *dicembre* 1905.

F. D'Ovidio, Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Sopra alcuni composti azotati.* Nota del Corrispondente A. Angeli, e del dott. V. Castellana [1].

Le esperienze eseguite in questo Laboratorio negli ultimi anni hanno reso molto probabile che la nitrosofenilidrossilammina

$$C_6H_5 . N \begin{cases} NO \\ OH \end{cases}$$

e la fenilnitrammina (acido diazobenzolico)

$$C_6H_5 . NH . NO_2,$$

sotto forma di sali, possiedano rispettivamente le strutture

$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N} : N(OH) \qquad\qquad C_6H_5 . N : \underset{\underset{O}{\|}}{N}(OH)$$

secondo le quali le due sostanze differirebbero l'una dall'altra per la diversa

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica farmaceutica della R. Università di Palermo.

posizione che l'atomo di ossigeno ha assunte nell' idrato di diazobenzolo [1] da cui derivano:

$$C_6H_5 . N : N(OH) .$$

Ora, siccome taluni attribuiscono all'acido diazobenzolico anche la formola

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . N \text{—} N(OH) \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$$

si vede subito che queste sostanze stanno in rapporto molto stretto con gli azossicomposti aromatici, nei quali viene pure ammessa l'esistenza dell'anello:

$$\begin{array}{c} \text{—} N \text{—} N \text{—} \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$$

unito a due radicali che per lo più sono identici. Questa supposizione non ha una base sperimentale e ciò dipende sopratutto dalle difficoltà che si incontrano nella preparazione degli azossicomposti asimmetrici (misti):

$$R(N_2O)R^1 ,$$

i quali devono esistere in una sola forma se vera la presenza di un anello N_2O, mentre invece saranno possibili due isomeri diversi nel caso che sieno costituiti in modo analogo alla nitrosofenilidrossilammina ed all'acido diazobenzolico.

Per queste ragioni noi abbiamo fatto alcuni tentativi allo scopo di ottenere gli azossicomposti misti condensando, in modo opportuno, nitrocomposti ed amminoderivati aromatici:

$$R . NO_2 + H_2N . R = R(N_2O)R + H_2O .$$

[1] La fenilnitrammina è stata preparata la prima volta da Bamberger per ossidazione dell'idrato di diazobenzolo, e come lo stesso autore ha trovato, le aldossime, per ossidazione, forniscono acidi nitronici

$$R . CH : NOH + O = R . CH : \underset{\underset{O}{\|}}{N}(OH)$$

ed acidi idrossammici:

$$R . CH : NOH + O = R . \underset{\underset{(OH)}{|}}{C} : NOH$$

È quindi da aspettarsi che nell'ossidazione dell' idrato di diazobenzolo, assieme alla fenilnitrammina, si formi anche la nitrosofenilidrossilammina:

$$R . N : N(OH) + O = R . \underset{\underset{O}{\|}}{N} : N(OH)$$

In tal modo impiegando p. e. anilina e nitrobenzolo si ottiene assieme ad azossibenzolo un olio colorato in rosso bruno, di proprietà debolmente acide, il cui odore ricorda dapprima gli isonitrili e dopo qualche tempo quello della difenilammina. Non riduce il liquido di Fehling. Con acido cloridrico viene scisso in anilina e nitrobenzolo. È quindi molto probabile che questa sostanza rappresenti uu prodotto di condensazione (simile alla condensazione aldolica) del nitrobenzolo con l'anilina:

$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}(OH) . NH . C_6H_5 .$$

Nitrobenzolo e p- Toluidina reagiscono nello stesso modo.

Una struttura analoga a quella degli azossicomposti viene pure attribuita, come è noto, da Bamberger ai prodotti di condensazione delle aldeidi con le idrossilammine, p. e.

$$C_6H_5 . CHO + HO . NH . C_6H_5 = C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\diagdown\diagup}}{CH — N} . C_6H_5 + H_2O .$$

Ora noi abbiamo trovato che questa sostanza addiziona una molecola di isocianato di fenile, per dare un prodotto che fonde a 170°. Tale comportamento si può spiegare in due modi, vale a dire ammettendo che il prodotto in parola invece di contenere l'anello

$$— \underset{\underset{O}{\diagdown\diagup}}{CH — N} — \quad (^1)$$

sia costituito secondo la formola (base di Schiff):

$$C_6H_5 . CH : N . C_6H_4(OH),$$

ovvero che l'isocianato determini una trasposizione molecolare. La mancanza di tempo e dei prodotti necessari non ci permettono, per il momento di risolvere la questione; osserveremo soltanto che noi abbiamo trovato che la fenilidrossilammina si unisce con una sola molecola di isocianato per dare un prodotto che fonde a 126°, solubile negli alcali e che a caldo riduce il liquido di Fehling; contemporaneamente si avverte l'odore di nitrosobenzolo. Ciò dimostra che l'isocianato non determina la trasposizione della fenilidrossilammina in p- amminofenolo:

$$C_6H_5 . NH(OH) \longrightarrow C_6H_4(NH_2)(OH),$$

(1) Bisogna notare però che il prodotto non è solubile negli alcali.

giacchè in questo caso dovrebbero prendere parte alla reazione due molecole di isocianato e non si dovrebbe avvertire l'odore del nitrosocomposto.

Comunichiamo con tutto riserbo i risultati di queste ricerche ancora preliminari, che per diverse ragioni ora siamo costretti ad interrompere.

Fisica. — *Resistenza elettrica dei solenoidi per correnti di alta frequenza.* Nota del Corrispondente A. Battelli.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Matematica. — *Le varietà rappresentate per mezzo di una matrice generica di forme e le varietà generate da sistemi lineari proiettivi di forme.* Nota di Giovanni Z. Giambelli [1], presentata dal Socio C. Segre.

3. — Risultati sopra una classe di varietà definite per mezzo di una matrice generica di forme.

In questo § e nel seguente si farà uso per brevità del simbolo

$$(m\,,n\,;\mu\,,\nu\,;p_0\,,p_1\,,\ldots,p_m\,;q_0\,,q_1\,,\ldots,q_n)_c\,,$$

il cui significato risulta ben definito nella mia citata Memoria del R. Istituto Lombardo (1904) (cfr. specialmente i § 6, 7, 8). In questa vi sono parecchie espressioni di tal simbolo, secondochè è $\mu < c$, $\nu < c$, oppure $\mu = c$, $\nu < c$, ecc.; in questi § 3, 4 s'intenderà quella che risulta più elegante secondo i varî casi, la qual cosa è molto facile. Per evitare ambiguità aggiungiamo che p. es.

$$(m\,,n\,;\mu\,,\nu\,;\eta_0\,,\eta_1\,,\ldots,\eta_m\,;\theta_0\,,\theta_1\,,\ldots,\theta_n)_c$$

significa ciò che diventa $(m\,,n\,;\mu\,,\nu\,;p_0\,,p_1\,,\ldots,p_m\,;q_0\,,q_1\,,\ldots,q_n)_c$, quando in luogo delle p e delle q si pensano le η e le θ rispettivamente.

I teoremi dei § 1, 2 associati a quelli della mia Memoria permettono di trovarne altri notevoli sopra queste varietà definite per mezzo di una matrice generica. In questi § 3, 4 si esporranno i soli enunciati, nei quali sarà sottinteso che d, dimensione dello spazio ambiente, sia sufficientemente grande; dai nostri enunciati però si ricaverà implicitamente quale sia nei varî casi il limite inferiore di d.

Anzitutto si trae facilmente:

Teorema III. — *Si designi con* $\|A\|$ *la matrice generica* $\|a_{ik}\|$ $(i = 0, 1, \ldots, m\,;\, k = 0, 1, \ldots, n)$, *ove le* a_{ik} *sono forme di ordine* $p_i + q_k$

[1] V. pag. 570.

(essendo p_i, q_k numeri interi positivi, in parte anche nulli) nelle $z_0, z_1, \dots, z_d$, coordinate omogenee di punto nello spazio fondamentale $[d]$ e tali che per l'ipersuperficie $a_{ik} = 0$ il punto generico $Z^\star$ di coordinate $\zeta_0, \zeta_1, \dots, \zeta_d$ sia $(\eta_i + \theta_k)^{uplo}$ (essendo η_i, θ_k numeri interi positivi in parte anche nulli):

Si chiami poi $\|\nabla^{(y;\zeta)} A\|^\star$ la matrice $\|\nabla^{(y;\zeta)}_{\eta_i+\theta_k} a_{ik}(\zeta)\|$ $(i = 0, 1, \dots, m;$ $k = 0, 1, \dots, n)$, dove $\nabla^{(y;\zeta)}_{\eta_i+\theta_k} a_{ik}$ significa ciò che diventa $\nabla^{(y;z)}_{\eta_i+\theta_k} a_{ik}$, quando in luogo delle $z_0, z_1, \dots, z_d$ si pongano le $\zeta_0, \zeta_1, \dots, \zeta_d$.

Essendo $\lambda = min(m, n)$, $0 \leq \mu \leq c \leq \lambda$, $0 \leq \nu \leq c$, si designi con $W_{\lambda-c+1}(\mu; \nu)$ la varietà rappresentata coll'annullare tutti i minori di ordine $c+1$ contenuti nella matrice $\|A\|$ supponendo inoltre nulle la matrice $\|a_{ik}\|$ $(i = i_0, i_1, \dots, i_\mu;\ k = 0, 1, \dots, n)$ e la matrice $\|a_{ik}\|$ $(i = 0, 1, \dots, m;\ k = k_0, k_1, \dots, k_\nu)$, dove $i_0, i_1, \dots, i_\mu$ è una combinazione qualunque di $\mu + 1$ numeri della serie $0, 1, \dots, m$ e dove $k_0, k_1, \dots, k_\nu$ è una combinazione qualunque di $\nu + 1$ numeri della serie $0, 1, \dots, n$. La $W_{\lambda-c+1}(\mu; \nu)$ è di dimensione $d - (m - c + 1)(n - c + 1) - 2c + \mu + \nu$ e di ordine

$$\left(m, n; \mu, \nu; p_{i_0}, p_{i_1}, \dots, p_{i_\mu}, p_{i'_1}, \dots, p_{i'_{m-\mu}}; q_{k_0}, q_{k_1}, \dots, q_{k_\nu}, q_{k'_1}, \dots, q_{k'_{n-\nu}}\right)_c,$$

dove qui e nel seguito s'indica con $i'_1, \dots, i'_{m-\mu}$ ciò che diventa la serie dei numeri $0, 1, \dots, m$, quando si escludono $i_0, i_1, \dots, i_\mu$ e con $k'_1, \dots, k'_{n-\nu}$ quello che diventa la serie dei numeri $0, 1, \dots, n$, quando si escludono $k_0, k_1, \dots, k_\nu$. La $W_{\lambda-c+1}(\mu; \nu)$ ammette in $Z^\star$ un punto di molteplicità

$$\left(m, n; \mu, \nu; \eta_{i_0}, \eta_{i_1}, \dots, \eta_{i_\mu}, \eta_{i'_1}, \dots, \eta_{i'_{m-\mu}}; \theta_{k_0}, \theta_{k_1}, \dots, \theta_{k_\nu}, \theta_{k'_1}, \dots, \theta_{k'_{n-\nu}}\right)_c,$$

tale che il luogo delle tangenti in $Z^\star$ ad essa $W_{\lambda-c+1}(\mu; \nu)$ è la varietà $T_{\lambda-c+1}(\mu; \nu)$ di dimensione $d - (m - c + 1)(n - c + 1) - 2c + \mu + \nu$ e di ordine

$$\left(m, n; \mu, \nu; \eta_{i_0}, \eta_{i_1}, \dots, \eta_{i_\mu}, \eta_{i'_1}, \dots, \eta_{i'_{m-\mu}}; \theta_{k_0}, \theta_{k_1}, \dots, \theta_{k_\nu}, \theta_{k'_1}, \dots, \theta_{k'_{n-\nu}}\right)_c,$$

rappresentata nelle correnti coordinate omogenee di punto $y_0, y_1, \dots, y_d$ coll'annullare tutti i minori di ordine $c+1$ contenuti nella matrice $\|\nabla^{(y;\zeta)} A\|^\star$, supponendo inoltre nulle la matrice $\|\nabla^{(y;\zeta)}_{\eta_i+\theta_k} a_{ik}(\zeta)\|$ $(i = i_0, i_1, \dots, i_\mu;\ k = 0, 1, \dots, n)$ e la matrice $\|\nabla^{(y;\zeta)}_{\eta_i+\theta_k} a_{ik}(\zeta)\|$ $(i = 0, 1, \dots, m;$ $k = k_0, k_1, \dots, k_\nu)$. In particolare si ha che la $T_{\lambda-c+1}(c; c)$ varietà luogo delle tangenti in $Z^\star$ alla varietà dei punti multipli $\left[\frac{(m+n-\lambda-c+1)!}{(\lambda-c)!(m+n-2\lambda+1)!}\right]^{upli}$

della $W_1(\lambda\,;\lambda)$ *è la varietà dei punti multipli* $\left[\frac{(m+n-\lambda-c+1)!}{(\lambda-c)!(m+n-2\lambda+1)!}\right]^{upli}$ *della varietà luogo delle tangenti in* $Z^\star$ *alla* $W_1(\lambda\,;\lambda)$. *Se si vuol mettere in evidenza questa relazione di reciprocità basta porre simbolicamente:*

$$\Psi = \text{varietà di punti multipli} \left[\frac{(m+n-\lambda-c+1)!}{(\lambda-c)!\,(m+n-2\lambda+1)!}\right]^{upli} \text{della,}$$

$$\Omega = \text{varietà luogo delle tangenti in } Z^\star \text{ alla,}$$

e allora segue:

$$\Omega\Psi W_1(\lambda\,;\lambda) = \Psi\Omega W_1(\lambda\,;\lambda).$$

Osservazioni. — Mi pare opportuno ricordare altre relazioni di reciprocità, sebbene si possano ottenere molto facilmente. Se si designa con L_μ la varietà rappresentata coll'annullare la matrice $||a_{ik}||$ $(i = i_0, i_1, \ldots, i_\mu\,;$ $k = 0, 1, \ldots, n)$ e con C_ν la varietà rappresentata coll'annullare la matrice $||a_{ik}||$ $(i = 0, 1, \ldots, m\,;\, k = k_0, k_1, \ldots, k_\nu)$ e se I seguito da parentesi, racchiudente due o più simboli (semplici, oppure composti cioè aggruppamenti di simboli) separati da virgole, significa l'intersezione delle varietà rappresentate dai detti simboli separati da virgole, allora si può scrivere simbolicamente:

$$\begin{aligned}
\Omega I(L_\mu, \Psi W_1(\lambda\,;\lambda)) &= I(\Omega L_\mu, \Omega\Psi W_1(\lambda\,;\lambda)) = \\
&= I(\Omega L_\mu, \Psi\Omega W_1(\lambda\,;\lambda)) = T_{\lambda-c+1}(\mu\,;c) \qquad (^1)\\
\Omega I(L_\mu, C_\nu, \Psi W_1(\lambda\,;\lambda)) &= I(\Omega L_\mu, \Omega C_\nu, \Omega\Psi W_1(\lambda\,;\lambda)) = \\
&= I(\Omega L_\mu, \Omega C_\nu, \Psi\Omega W_1(\lambda\,;\lambda)) = T_{\lambda-c+1}(\mu\,;\nu)
\end{aligned}$$

Nell'enunciare il teorema precedente non si è poi assegnato esplicitamente nei varî casi il massimo numero delle p_i, o delle q_k, o delle η_i, o delle θ_k, uguali a zero, perchè, quando tali limiti sono superati, i corrispondenti simboli del tipo $(m, n\,;\mu, \nu\,;p_0, p_1, \ldots, p_m\,;q_0, q_1, \ldots, q_n)_c$ sono uguali a zero e sono zero solo in tali casi, onde si può dire che tali limiti sono assegnati implicitamente; inoltre segue subito quali proprietà diventano di conseguenza illusorie. Così p. es. se le η_i nulle sono più di c e se nel tempo stesso le θ_k nulle sono pure più di c, allora

$$(m, n\,;\mu, \nu\,;\eta_0, \eta_1, \ldots, \eta_m\,;\theta_0, \theta_1, \ldots, \theta_n)_c$$

è nullo, e la $\Psi W_1(\lambda\,;\lambda)$, se esiste, non passa per $Z^\star$ e la $\Omega\Psi W_1(\lambda\,;\lambda)$, ossia la $T_{\lambda-c+1}(c\,;c)$, non esiste (essendo una varietà di ordine zero).

(1) È facilissimo poi scrivere le analoghe relazioni simboliche per la $T_{\lambda-c+1}(c\,;\nu)$ considerando la C_ν invece della L_μ.

Le proprietà precedenti si estendono pure al caso di una matrice $\|A\|$ generica, dove le ipersuperficie $a_{ik} = 0$ sono dotate di un numero finito (conveniente) di punti singolari del tipo $Z^\star$; invece dei punti singolari $Z^\star$ si potrebbero pensare anche spazî lineari singolari. Occorrerà però tener conto di alcune disuguaglianze, molto ovvie, affinchè tali punti, o spazî lineari, singolari possano esistere e affinchè le varietà considerate non degenerino spezzandosi in altre.

4. Le varietà generate da sistemi lineari proiettivi di forme. — Varietà Iacobiane.

Anzitutto secondo la nota relativa alla 3ª proprietà del simbolo $\nabla_r^{(y;z)}$ (cfr. § 1) nei seguenti enunciati si userà la parola *ipersuperficie* invece di forma.

Tenendo conto solo, per esser brevi, delle principali proprietà enunciate nel teorema III del § precedente mediante semplici interpretazioni geometriche si deduce:

Teorema IV. — *Siano* $A_0, A_1, \ldots, A_m$, $m+1$ *sistemi lineari generici proiettivi d'ipersuperficie dello spazio fondamentale* $[d]$ *dei rispettivi ordini* $p_0, p_1, \ldots, p_m$ *e della stessa dimensione* n. *Per fissare le idee il sistema* A_i $(i = 0, 1, \ldots, m)$ *sia individuato dalle ipersuperficie* $F_{i0}, F_{i1}, \ldots, F_{in}$ *linearmente indipendenti e la proiettività tra i dati sistemi lineari sia definita col porre omologhe le ipersuperficie* $F_{0k}, F_{1k}, \ldots, F_{mk}$ $(k = 0, 1, \ldots, n)$. *L'ipersuperficie* F_{ik} *sia poi dotata della molteplicità* $\eta_i + \theta_k$ *(essendo* η_i, θ_k *numeri interi positivi in parte anche nulli)* [1] *nel punto generico* $Z^\star$, *e si chiami* $F_{ik}^{(\tau)}$ *il cono di ordine* $\eta_i + \theta_k$, *luogo delle tangenti in* $Z^\star$ *all'ipersuperficie* F_{ik}. *Quando è* $c = 0, 1, \ldots, min(m, n)$, *le varietà omologhe di dimensione* $d - n + c - 1$ *(cioè le varietà sostegni dei sistemi lineari d'ipersuperficie di dimensione* $n - c$ *appartenenti ai sistemi lineari* (più ampî) $A_0, A_1, \ldots, A_m$ *e corrispondenti nella data proiettività) generano una varietà* Φ_c, *di dimensione* $d - (m - c + 1)(n - c + 1)$ *e di ordine* $(m, n; c, c; p_0, p_1, \ldots, p_m; 0, 0, \ldots, 0)_c$, *varietà luogo dei punti* $\left[\frac{(m+n-\lambda-c+1)!}{(\lambda-c)!\,(m+n-2\lambda+1)!}\right]^{upli}$ *(essendo* $\lambda = min(m, n)$*) della* Φ_λ. *La* Φ_c *ha in generale nel punto* $Z^\star$ *la molteplicità* $(m, n; c, c; \eta_0, \eta_1, \ldots, \eta_m; \theta_0, \theta_1, \ldots, \theta_n)_c$ *e la varietà* $\Phi_c^{(\tau)}$ *luogo delle tangenti in* $Z^\star$ *alla* Φ_c *è la varietà di dimensione* $d - (m - c + 1)(n - c + 1)$ *e di ordine* $(m, n; c, c; \eta_0, \eta_1, \ldots, \eta_m; \theta_0, \theta_1, \ldots, \theta_n)_c$, *luogo dei punti* $\left[\frac{(m+n-\lambda-c+1)!}{(\lambda-c)!(m+n-2\lambda+1)!}\right]^{upli}$

[1] Anche qui non si è assegnato esplicitamente il massimo numero delle η_i, o delle θ_k, uguali a zero per le stesse ragioni esposte nell'osservazioni relative al teorema III del § precedente.

della $\Phi_\lambda^{(\tau)}$, *varietà luogo delle tangenti in* $Z^\star$ *alla* Φ_λ; *onde la relazione di reciprocità, per le notazioni del § precedente, si può scrivere simbolicamente così:* $\Omega\Psi\Phi_\lambda = \Psi\Omega\Phi_\lambda$.

Se poi si suppongono nulle tutte le θ_k, *ed è nulla nessuna delle* η_i, *essendo il punto* $Z^\star$ *generico, è lecito ammettere che il gruppo delle* $(m+1)(n+1)$ *ipersuperficie* F_{ik} *sia stato scelto in modo, che* $F_{i0}^{(\tau)}, F_{i1}^{(\tau)}, \ldots, F_{in}^{(\tau)}$ *siano* $n+1$ *ipersuperficie linearmente indipendenti di un sistema lineare* $A_i^{(\tau)}$ *di dimensione* n *e che siano alla lor volta proiettivi i sistemi* $A_0^{(\tau)}, A_1^{(\tau)}, \ldots, A_m^{(\tau)}$, *essendo la proiettività definita col porre omologhe le* $F_{0k}^{(\tau)}, F_{1k}^{(\tau)}, \ldots, F_{mk}^{(\tau)}$ $(k = 0, 1, \ldots, n)$; *onde la* $\Phi_c^{(\tau)}$ *si può pensare come la varietà generata dalle varietà omologhe di dimensione* $d - n + c - 1$ *appartenenti ai sistemi lineari proiettivi* $A_0^{(\tau)}, A_1^{(\tau)}, \ldots, A_m^{(\tau)}$ (1).

Se invece sono nulle tutte le η_i *ed è nulla nessuna delle* θ_k, *essendo il punto* $Z^\star$ *generico, è lecito ammettere che il gruppo delle* $(m+1)(n+1)$ *ipersuperficie* F_{ik} *sia stato scelto in modo, che* $F_{0k}^{(\tau)}, F_{1k}^{(\tau)}, \ldots, F_{mk}^{(\tau)}$ *siano* $m+1$ *ipersuperficie linearmente indipendenti di un sistema lineare* $B_k^{(\tau)}$ *di dimensione* m, *e che siano alla lor volta proiettivi i sistemi* $B_0^{(\tau)}, B_1^{(\tau)}, \ldots, B_n^{(\tau)}$, *essendo la proiettività definita col porre omologhe le* $F_{i0}^{(\tau)}, F_{i1}^{(\tau)}, \ldots, F_{in}^{(\tau)}$ $(i = 0, 1, \ldots, m)$; *onde la* $\Phi_c^{(\tau)}$ *si può pensare allora come la varietà generata dalle varietà omologhe di dimensione* $d - m + c - 1$ *appartenenti ai sistemi lineari proiettivi* $B_0^{(\tau)}, B_1^{(\tau)}, \ldots, B_n^{(\tau)}$.

Se d'altra parte $p_0 = p_1 = \ldots = p_m$, *allora risulta subito che la* Φ_c *è suscettibile di un'altra generazione proiettiva, cioè è il luogo generato dalle varietà omologhe di dimensione* $d - m + c - 1$, *appartenenti ai sistemi lineari proiettivi* $B_0, B_1, \ldots, B_n$, *essendo* B_k *il sistema lineare individuato dalle* $F_{0k}, F_{1k}, \ldots, F_{mk}$ *ed essendo la proiettività definita col porre omologhe le* $F_{i0}, F_{i1}, \ldots, F_{in}$ $(i = 0, 1, \ldots, m)$. *Se le* η_i *sono nulle e le* θ_k *sono tutte uguali tra loro, allora anche per la* $\Phi_c^{(\tau)}$ *esiste un'analoga doppia generazione proiettiva.*

Dai risultati ora esposti si trae (rispetto alle cosidette *varietà Iacobiane*).

Teorema V. — *Siano* $F_0, F_1, \ldots, F_m$ $m+1$ *ipersuperficie dello spazio fondamentale* $[d]$ *dei rispettivi ordini* $p_0+1, p_1+1, \ldots, p_m+1$, *passanti per un punto* $Z^\star$ *colle rispettive molteplicità* $\eta_0+1, \eta_1+1, \ldots, \eta_m+1$, *e inoltre* $F_i^{(\tau)}$ $(i = 0, 1, \ldots, m)$ *sia l'ipersuperficie luogo delle tangenti in* $Z^\star$ *alla* F_i, *allora il luogo dei punti per cui gli iperpiani polari rispetto alle* $F_0, F_1, \ldots, F_m$ *taglino un dato spazio* $[n]$ *secondo*

(1) Essendo nulle tutte le θ_k, nel caso particolare $c = \lambda = m$ l'ordine della $\Phi_c^{(\tau)}$ si trova in P. Lorenzola, *Sul luogo di un punto base comune a* $k+1$ *sistemi lineari di forme di dimensione* $h+1$ *corrispondenti in altrettanti sistemi lineari omografici di specie* $k+h+1$, Rend. Ist. Lombardo (2), 36, 4, 1903.

un $[r]$, *quando* $r \geq n - \lambda$ *dove* $\lambda = min\,(m, n)$, *è la varietà* $J_{(\lambda-n+r+1)}$ *di dimensione* $d - (r+1)(m-n+r+1)$ *e di ordine* $(d+m-n, d; d-r, d-r; p_0, p_1, \ldots, p_m, 0, \ldots, 0; 0, 0, \ldots, 0)_{d-r}$, *ossia* (1) *di ordine* $(m, n; n-r, n-r; p_0, p_1, \ldots, p_m; 0, 0, \ldots, 0)_{n-r}$. *La* $J_{(\lambda-n+r+1)}$ *si suol chiamare la* $(\lambda - n + r + 1)^{sima}$ varietà Jacobiana *delle* $F_0, F_1, \ldots, F_m, F_{m+1}, \ldots, F_{d+m-n}$, *avendo indicato con* $F_{m+1}, \ldots, F_{d+m-n}$, $d-n$ *iperpiani (linearmente indipendenti) individuanti il dato spazio* $[n]$. *La* $J_{(\lambda-n+r+1)}$ *è il luogo dei punti* $\left[\dfrac{(r+m-\lambda+1)!}{(r-n+\lambda)!\,(m+n-2\lambda+1)!}\right]^{upli}$ *della* J_1 *luogo dei punti per cui gli iperpiani polari rispetto alle* $F_0, F_1, \ldots, F_m$ *taglino il dato spazio* $[n]$ *secondo un* $[n-\lambda]$.

Se il punto $Z^\star$ *è un punto generico e quindi non giacente nel dato spazio* $[n]$, *allora la* $J_{(\lambda-n+r+1)}$ *ammette in esso una molteplicità* $(d+m-n, d; d-r, d-r; \eta_0, \eta_1, \ldots, \eta_m, 0, \ldots, 0; 0, 0, \ldots, 0)_{d-r}$, *ossia* $(m, n; n-r, n-r; \eta_0, \eta_1, \ldots, \eta_m; 0, 0, \ldots, 0)_{n-r}$; *il luogo* $J^{(T)}_{(\lambda-n+r+1)}$ *delle tangenti in* $Z^\star$ *alla* $J_{(\lambda-n+r+1)}$ *è di dimensione* $d-(r+1)(m-n+r+1)$ *e di ordine* $(m, n; n-r, n-r; \eta_0, \eta_1, \ldots, \eta_m; 0, 0, \ldots, 0)_{n-r}$. *Tale varietà* $J^{(T)}_{(\lambda-n+r+1)}$ *è la* $(\lambda - n + r + 1)^{sima}$ *varietà Jacobiana della* $F^{(T)}_0, F^{(T)}_1, \ldots, F^{(T)}_m, F_{m+1}, \ldots, F_{d+m-n}$ *ed è quindi anche il luogo dei punti* $\left[\dfrac{(r+m-\lambda+1)!}{(r-n+\lambda)!\,(m+n-2\lambda+1)!}\right]^{upli}$ *della* $J^{(T)}_1$. *Si ha poi simbolicamente:* $J^{(T)}_{(\lambda-n+r+1)} = \Omega\Psi J_1 = \Psi\Omega J_1$, *purchè alla c di* Ψ *si attribuisca il valore* $n-r$.

Se invece il punto $Z^\star$ *è un punto generico dello spazio* $[n]$, *allora la* $J_{(\lambda-n+r+1)}$ *ammette in esso la molteplicità* $(d+m-n, d; d-r, d-r; \eta_0, \eta_1, \ldots, \eta_m, 0, 0 \ldots 0; 1, 0, \ldots, 0)_{d-r}$, *ossia* $(m, n; n-r, n-r; \eta_0, \eta_1, \ldots, \eta_m; 1, 0, \ldots, 0)_{n-r}$, *e l'ordine della* $J^{(T)}_{(\lambda-n+r+1)}$ *luogo delle tangenti in* $Z^\star$ *alla* $J_{(\lambda-n+r+1)}$ *sarà quindi uguale a* $(m, n; n-r, n-r; \eta_0, \eta_1, \ldots, \eta_m; 1, 0, \ldots, 0)_{n-r}$ (2). *La* $J^{(T)}_{(\lambda-n+r+1)}$ *poi* non *è la* $(\lambda - n + r + 1)^{sima}$ *varietà Jacobiana delle* $F^{(T)}_0, F^{(T)}_1, \ldots, F^{(T)}_m, F_{m+1}, \ldots, F_{d+m-n}$, *ecc.*

(1) Qui si applica più volte la proprietà: La funzione $(m, n; c, c; p_0, p_1, \ldots, p_m; q_0, q_1, \ldots, q_n)_c$, quando è $o < c \leq min\,(m, n)$, $p_m = q_n = 0$, è identicamente uguale a $(m-1, n-1; c-1, c-1; p_0, p_1, \ldots, p_{m-1}; q_0, q_1, \ldots, q_{n-1})_{c-1}$.

Per brevità si omette la dimostrazione; del resto è facile trovarla, quando si pensi che la funzione $(m, n; c, c; p_0, p_1, \ldots, p_m; q_0, q_1, \ldots, q_n)_c$ si può scrivere sotto forma d'un conveniente determinante di ordine $(m+n-2c)$, tenendo conto della 1ª proposizione del § 7 della mia citata Memoria.

Nel seguito del presente Lavoro non si accennerà in quali luoghi occorra tener conto di questa proprietà della funzione $(m, n; c, c; p_0, p_1, \ldots, p_m; q_0, q_1, \ldots, q_n)_c$.

(2) Questi risultati sulle varietà Jacobiane nel caso particolare $\lambda = m = n - r$ costituiscono un teorema della citata Nota del Lorenzola.

Osservazioni. — Per chiarir meglio alcune delle precedenti asserzioni bisogna ricorrere all' interpretazione analitica. Essendo $z_0, z_1, \ldots, z_d$ le coordinate omogenee di punto nello spazio fondamentale $[d]$ e indicando pure con $F_i = 0$ $(i = 0, 1, \ldots, d + m - n)$ l'equazione della F_i, allora la $J_{(\lambda-n+r+1)}$ è rappresentata analiticamente coll'annullare tutti i minori di ordine $d - r + 1$ contenuti nella matrice di $d + m - n + 1$ linee e di $d + 1$ colonne $\left\| \frac{\partial F_i}{\partial x_k} \right\|$ $(i = 0, 1, \ldots, d + m - n; k = 0, 1, \ldots, d)$.

Indicando pure, per semplicità, con $z_0, z_1, \ldots, z_d$ le coordinate del punto Z^* e pensando le $y_0, y_1, \ldots, y_d$ come coordinate omogenee correnti di punto, allora, se si dà il primo caso, ossia se Z^* è un punto generico (e quindi non giacente nello spazio $[n]$), la $J^{(T)}_{(\lambda-n+r+1)}$ è rappresentata analiticamente coll'annullare tutti i minori di ordine $d - r + 1$ contenuti nella matrice $\left\| \frac{\partial}{\partial z} \nabla F \right\|$, dove col simbolo $\left\| \frac{\partial}{\partial z} \nabla F \right\|$ si è indicata la matrice $\left\| \nabla^{(y;z)}_{\eta_i} \frac{\partial F_i}{\partial z_k} \right\|$, ossia [1] $\left\| \frac{\partial}{\partial z_k} \nabla^{(y;z)}_{\eta_i} F_i \right\|$ $(i = 0, 1, \ldots, d + m - n \; ; \; k = 0, 1, \ldots, d)$, quando però si fa la convenzione di porre $\eta_{m+1} = \eta_{m+2} = \ldots = \eta_{d+m-n} = 0$.

Non vi è alcun dubbio che la $J^{(T)}_{(\lambda-n+r+1)}$ sia la $(\lambda - n + r + 1)^{sima}$ varietà Jacobiana delle $F^{(T)}_0, F^{(T)}_1, \ldots, F^{(T)}_m, F_{m+1}, \ldots, F_{d+m-n}$, perchè vale:

$$\frac{\partial}{\partial y_k} \nabla^{(y;z)}_{\eta_i+1} F_i = \frac{1}{(\eta_i + 1)!} \frac{\partial}{\partial y_k} [\Delta_{(y;z)}]^{\eta_i+1} F_i = \frac{1}{\eta_i!} [\Delta_{(y;z)}]^{\eta_i} \frac{\partial}{\partial y_k} \Delta_{(y;z)} F_i =$$
$$= \nabla^{(y;z)}_{\eta_i} \frac{\partial}{\partial z_k} F_i .$$

Se invece si dà il 2° caso, cioè Z^* è un punto generico del dato spazio $[n]$, è lecito supporre che una delle $z_0, z_1, \ldots, z_d$ (coordinate di Z^*) p. es. la z_d per fissare le idee sia diversa da zero, e allora la $J^{(T)}_{(\lambda-n+r+1)}$ è rappresentata analiticamente (nelle coordinate correnti $y_0, y_1, \ldots, y_d$) coll'annullare tutti i minori di ordine $d - r + 1$ contenuti nella matrice $\left\| \frac{\partial}{\partial z} \nabla F, \nabla F \right\|$, dove col simbolo $\left\| \frac{\partial}{\partial z} \nabla F, \nabla F \right\|$ si è indicata la matrice ottenuta dalla $\left\| \frac{\partial}{\partial z} \nabla F \right\|$, quando in luogo degli elementi $\frac{\partial}{\partial z_d} \nabla^{(y;z)}_{\eta_0} F_0, \frac{\partial}{\partial z_d} \nabla^{(y;z)}_{\eta_1} F_1, \ldots,$

[1] Evidentemente $\nabla^{(y;z)}_{\eta_i} \frac{\partial F_i}{\partial z_k} = \frac{\partial}{\partial z_k} \nabla^{(y;z)}_{\eta_i} F_i$, ove $\frac{\partial}{\partial z_k} \nabla^{(y;z)}_{\eta_i} F_i$ significa che si devono porre in luogo delle $z_0, z_1, \ldots, z_d$ i valori delle coordinate del punto Z^*, quando siano state eseguite le due operazioni, $\nabla^{(y;z)}_{\eta_i}, \frac{\partial}{\partial z_k}$ (in quest'ordine), pensando le $z_0, z_1, \ldots, z_d, y_0, y_1, \ldots, y_d$ come $2d + 2$ variabili indipendenti.

$\frac{\partial}{\partial z_d} \nabla^{(y;z)}_{\eta_m} F_m, \frac{\partial F_{m+1}}{\partial z_d}, \ldots, \frac{\partial F_{d+m-n}}{\partial z_d}$, appartenenti all'ultima colonna, si pongano rispettivamente $\nabla^{(y;z)}_{\eta_0+1} F_0, \nabla^{(y;z)}_{\eta_1+1} F_1, \ldots, \nabla^{(y;z)}_{\eta_m+1} F_m, 0, \ldots, 0$ (1). Quindi la $J^{(T)}_{(\lambda-n+r+1)}$, come si è sopra asserito, non è la $(\lambda - n + r + 1)^{sima}$ varietà Jacobiana delle $F^{(T)}_0, F^{(T)}_1, \ldots, F^{(T)}_m, F_{m+1}, \ldots, F_{d+m-n}$, perchè, chiamando (sempre nell'ipotesi che Z^* sia un punto generico del dato spazio $[n]$) $J'_{(\lambda-n+r+1)}$ la varietà rappresentata (nelle coordinate correnti $y_0, y_1, \ldots, y_d$) coll'annullare tutti i minori di ordine $d - r + 1$ contenuti nella matrice $\left\| \frac{\partial}{\partial z} \nabla F \right\|$, risulta che la $J'_{(\lambda-n+r+1)}$ è una varietà di dimensione $d - r(m - n + r - 1)$, osservando che la $J'_{(\lambda-n+r+1)}$ si può definire anche la varietà rappresentata coll'annullare tutti i minori di ordine $d - r + 1$ contenuti nella matrice di $d + m - n + 1$ linee e di d colonne ottenuta dalla $\left\| \frac{\partial}{\partial z} \nabla F \right\|$ togliendo gli elementi dell'ultima colonna.

Fisica. — *Sull'effetto fotoelettrico del Selenio.* Nota del dott. Camillo Carpini, presentata dal Corrispondente Sella.

1. Molti sperimentatori hanno ricercato l'influenza della temperatura sulla resistenza del Selenio, sia all'oscuro, sia esposto alla luce. Così l'Hittorf (2) notava che la resistenza del Selenio va continuamente diminuendo col crescere della temperatura fino a 210° oltre il quale punto aumentava bruscamente. Draper e Moss (3) dimostrarono che non sempre questa legge è verificata; che cioè esistono anche alcune varietà di Selenio in cui la resistenza aumenta coll'aumentare della temperatura. Conclusioni analoghe trassero dalle loro ricerche il Siemens (4), il Mercadier (5), il Bidwell (6), il Pochettino (7)

(1) Questa rappresentazione analitica della $J^{(T)}_{(\lambda-n-r+1)}$ si può ottenere facilmente, quando per mezzo di considerazioni algebriche e analitiche si trasformino in determinanti l'espressioni, che si ricavano applicando l'operazione $\Delta_{(y;z)}$ a quei minori di ordine $d - r + 1$ appartenenti alla matrice $\left\| \frac{\partial}{\partial z} \nabla F \right\|$, che contengono elementi dell'ultima colonna di questa matrice $\left\| \frac{\partial}{\partial z} \nabla F \right\|$.

(2) Pogg. Ann., t. LXXXIV, pag. 214.

(3) Proc. roy. irish. Ac., 1873: *Nature*, 1875.

(4) Pogg. Ann., 159, 117, 1876.

(5) Journal de Physique, 1904.

(6) Phil. Mag., 31, 251, 1891.

(7) Rend. Acc. Lincei, 1° sem. 1902, pag. 286.

ed il Ruhmer [1]. Perciò il Selenio può presentare un comportamento, rispetto alla temperatura, molto variabile, e ciò dipende dalla sua costituzione instabile per le diverse forme allotropiche non ancora troppo bene conosciute, che non permettono di definire bene la costituzione del Selenio che si esamina.

In tutte queste diverse ricerche pare che nessuno si sia posto il quesito di sapere che cosa succede dell'effetto fotoelettrico col variare della temperatura. Il Pochettino, per risolvere la quistione sollevata dal Bidwell, il quale per spiegare l'effetto fotoelettrico, ammise che la luce determina la formazione di seleniuri conduttori, che poi all'oscurità si decompongono nuovamente, studiò l'intensità dell'effetto fotoelettrico di una cellula Richard Müller-Uri alla temperatura dell'ambiente ed alla temperatura dell'aria liquida. Alla temperatura ordinaria ottenne come effetto fotoelettrico:

$$\frac{r - r_1}{r} = \frac{31000 = 18000}{31000} = 0{,}4 .$$

Alla temperatura dell'aria liquida bollente invece:

$$\frac{r - r_1}{r} = \frac{2600 - 1900}{2600} = 0{,}3 .$$

L'effetto esiste dunque a questa bassa temperatura ma leggermente affievolito: dal che sembrò improbabile l'ipotesi del Bidwell, compiendosi una reazione chimica a bassa temperatura con difficoltà. Se però le determinazioni del Pochettino conducono ad ammettere una variazione molto piccola dell'effetto fotoelettrico passando a temperature basse, rimane aperta la questione di quello che avvenga a temperature elevate e di essa mi sono occupato nella presente ricerca.

Il dispositivo da me adoperato fu il seguente. Un ponte universale di Siemens mi permetteva di misurare resistenze di oltre 15000 ohm, con l'approssimazione dell' 1 %. La corrente che attraversava la cellula era quella di una pila normale del tutto costante, che chiudevo solo al momento dell'osservazione. Il galvanometro adoperato fu un Despretz-D'Arsonval sufficientemente sensibile. La cellula al Selenio era posta sul fondo d'una cassettina rettangolare di latta, chiusa sul davanti da un vetro per impedire che correnti d'aria ne alterassero la temperatura. Tale cassettina penetrava nell'interno di un'altra cassetta piena d'acqua, che poteva esser posta in ebollizione riscaldando il fondo con un becco Bunsen. Un termometro, diviso in decimi, penetrava nell'interno della prima cassettina, mediante un tappo di sughero adattato in un foro del vetro, e segnava così la temperatura della cellula.

[1] Phys. Zeits., 1901-1902.

Un setto nero di grosso cartone scorrente fra due ghiere saldate sul fronte della cassettina più ampia serviva ad oscurare la cellula o porla alla luce. Si sperimentava in una stanza completamente dipinta a nero, perchè la luce diffusa non venisse con i suoi effetti a sovrapporsi all'effetto principale prodotto dalla luce di una lampada Hefner-Alteneck ad acetato di amile. Ho preferito questa luce a quella d'una candela, sia per la sua regolarità, sia perchè, come è noto, le radiazioni maggiormente attive sono le gialle (1).

Le esperienze del Majorana (2) e del Ruhmer (3) hanno dimostrato che i fenomeni fotoelettrici del Selenio non si compiono con grande rapidità: risulta però più rapida la diminuzione di resistenza nel passaggio dalla oscurità alla luce, che il ritorno alla resistenza primiera nel passaggio inverso. La resistenza diventa pressochè costante dopo 5′ nel 1° caso, e dopo 15′ nel secondo. Perciò nelle misure ho sempre aspettato 5′ o 15′ a seconda del caso, prima di compiere la lettura della resistenza. La durata di 5′ d'illuminazione non portava alcun aumento di temperatura della cellula, come verificai con il termometro annesso.

Ad una stessa temperatura le osservazioni furono fatte alternativamente alla oscurità ed alla luce per vedere se la cellula riprendesse sempre la medesima resistenza: quindi ogni osservazione all'oscuro mi è servita due volte per il calcolo dell'effetto fotoelettrico.

Le cellule su cui ho esperimentato sono di due specie: una prima cellula è di quelle fabbricate dal Müller-Uri: altre quattro sono state fatte da me avvolgendo sopra tavolette di lavagna (cm. 3 per 2) due filini di rame che corrono paralleli alla mutua distanza di mm. 0,7. Nel fabbricare tali cellule ho usato una stufetta per riscaldare le tavolette di lavagna alla temperatura di 220° ed un bagno di paraffina a 190° ove la cellula, opportunamente protetta, veniva lasciata a lungo perchè la cristallizzazione del Selenio fosse riuscita.

Prima di intraprendere una ricerca sistematica del fenomeno, volli accertarmi se tra l'effetto fotoelettrico alla temperatura ambiente e quello alla temperatura dell'acqua bollente, vi fosse una variazione sensibile: ed intorno a questa prima parte del mio lavoro riferisco ora.

La cellula Müller-Uri fu assoggettata a diversi passaggi dalla temperatura ambiente alla temperatura dell'acqua bollente, e ciò per persuadermi che il fenomeno osservato non fosse da attribuirsi a qualche causa occasionale, ed anche per vedere se la cellula si comportasse sempre alla stessa maniera. Riporto nella seguente tabella le osservazioni fatte nelle successive

(1) Minchin. Phil. Mag,, 31, 207, 1891.
(2) Rend. Acc. Lincei, 1° sem. 1894, pag. 183.
(3) Loc. cit.

temperature: l'effetto fotoelettrico corrispondentemente segnato è la media di molte determinazioni concordanti.

TABELLA I.

Temperatura	Resistenza all'oscuro	Resistenza alla luce	Effetto fotoelettrico
8,20	27300	18450	0,324
96,30	3200	2990	0,065
12,22	19240	13430	0,302
96,84	3650	3380	0,073
0,00	29960	19500	0,349
96,40	3270	3045	0,069

Da essa appare evidente che passando da una temperatura media di 7° ad una temperatura media di 96°, l'effetto fotoelettrico varia da 0,32 a 0,07, cioè una variazione media di 0,003 per ogni grado.

Le osservazioni fatte sulle cellule da me costruite confermano tutte il risultato precedente, quantunque esse presentassero una resistenza molto più grande della cellula Müller-Uri. Naturalmente l'effetto fotoelettrico alla medesima temperatura non sarà più quello di prima, poichè varia con la specie di Selenio adoperato e col modo di costruzione della cellula. Riporto qui la storia di una delle quattro cellule.

TABELLA II.

Temperatura	Resistenza all'oscuro	Resistenza alla luce	Effetto fotoelettrico
10,00	137000	109000	0,205
98,80	19590	18290	0,066
11,20	128000	93000	0,273
98,80	19400	18000	0,072
9,80	151000	114000	0,245
98,20	19500	18100	0,074
10,40	135000	99000	0,266

Quantunque la resistenza alla temperatura ambiente si trovi sufficientemente variabile da caso a caso, pure l'effetto fotoelettrico non è sensibilmente variato. Risulta che alla temperatura media di 10° l'effetto fotoelettrico è di 0,247, mentre a 98° è di 0,070, cioè abbiamo una variazione media di circa 0,002 per ogni grado.

Per le altre cellule ho avuto i seguenti risultati medî:

Cellula n° 3. Temp. 12°

$$\text{Effetto fotoelettrico} = \frac{157000 - 112000}{157000} = 0{,}223\,.$$

Temp. 97°

$$\text{Effetto fotoelettrico} = \frac{32700 - 30000}{32700} = 0{,}082\,.$$

Variazione media per grado: 0,002.

Cellula n° 4. Temp. 10°

$$\text{Effetto fotoelettrico} = \frac{132000 - 96200}{132000} = 0{,}271\,.$$

Temp. 98°

$$\text{Effetto fotoelettrico} = \frac{18700 - 17300}{18700} = 0{,}075\,.$$

Variazione media per grado: 0,002.

Cellula n° 5. Temp. 9°

$$\text{Effetto fotoelettrico} = \frac{142000 - 109000}{142000} = 0{,}232\,.$$

Temp. 98°

$$\text{Effetto fotoelettrico} = \frac{20100 - 18700}{20100} = 0{,}069\,.$$

Variazione media per grado: 0,002.

Mi pare dunque si possa concludere che l'effetto fotoelettrico del Selenio, nelle condizioni almeno da me adoperate, varia notevolmente con la temperatura nell'intervallo 0° e 100°, e precisamente diminuisce col crescer della medesima.

2. Alcuni sperimentatori come il Rosse (1), l'Adams (2), il Siemens (3), l'Hopius (4) ed il Ruhmer (5), si sono occupati di conoscere come l'effetto fotoelettrico varii con la intensità della luce. Il Ruhmer, adoperando una lampada ad arco, traccia alcune curve ad andamento iperbolico, dalle quali si può dedurre la resistenza della cellula in funzione dei Lux, distinguendo così due specie di Selenio; il Selenio tenero, molto sensibile ad una piccola illuminazione, ed il Selenio duro sensibile invece per forti illuminazioni.

(1) Phil. Mag., (4), XLVII, 161.
(2) Proc. Roy. Soc., 23, 535, 1875.
(3) Pogg. Ann., 159, 117, 1876.
(4) Journal de la Soc. Phys. chim. russe, n° 7, 1903.
(5) Phys. Z., 1902, n° 20.

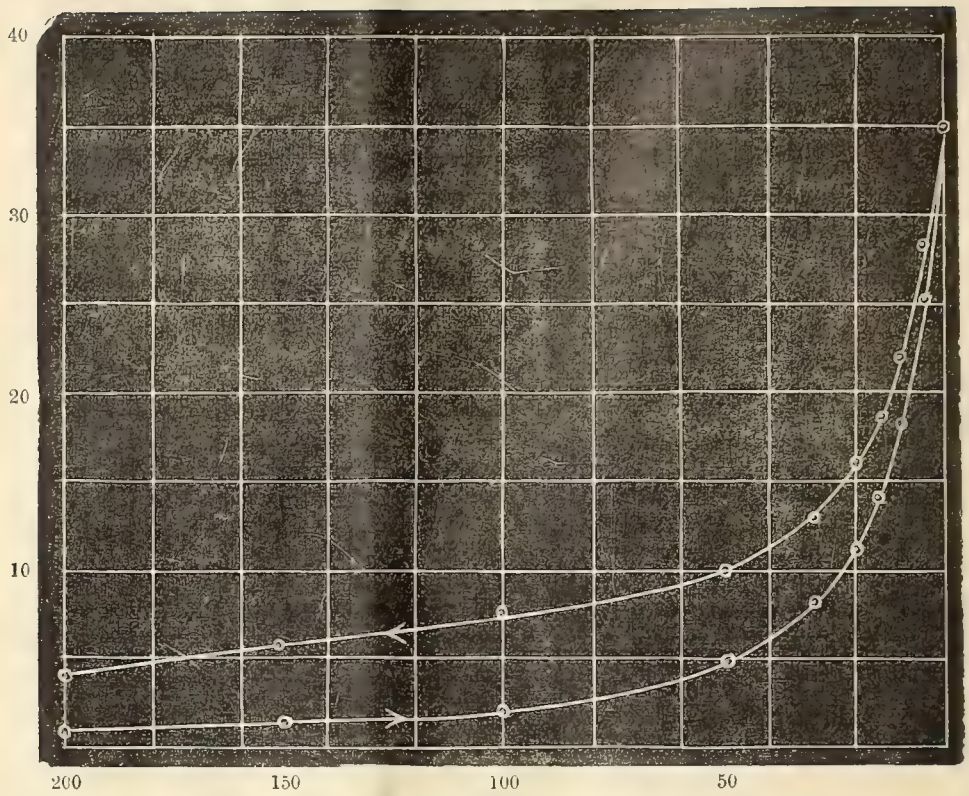


Fig. 1

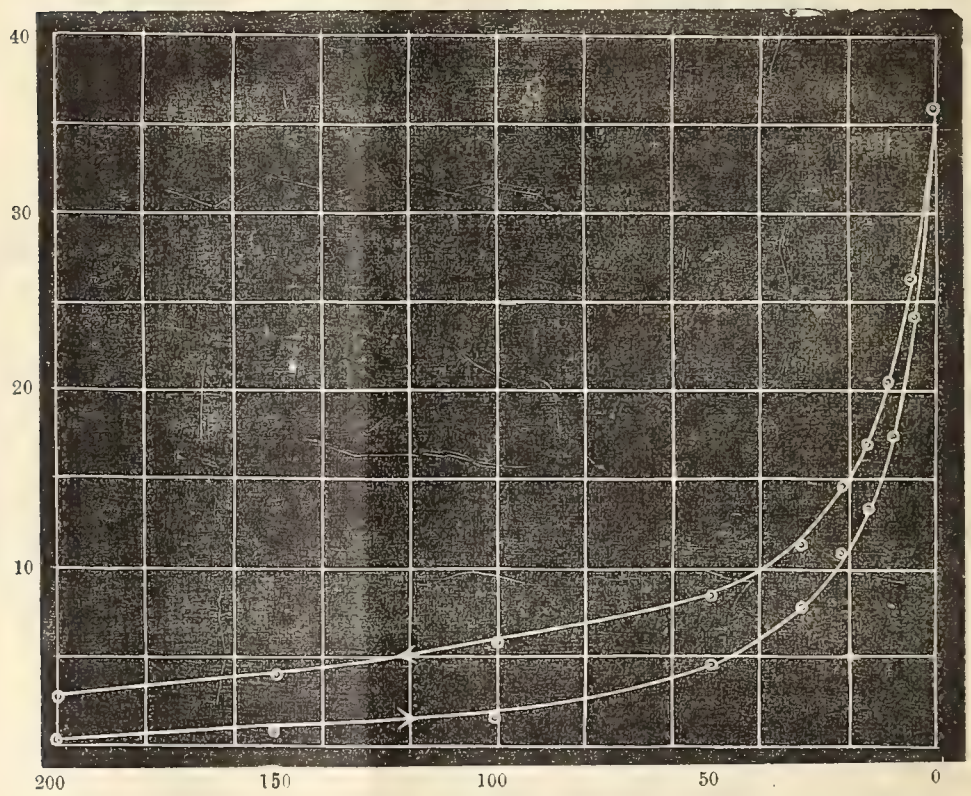


Fig. 2.

Ho voluto vedere che cosa succede di tali curve quando l'intensità luminosa varii da un *minimum* ad un massimo e poscia ritorni al minimo precedente. A questo scopo facevo scorrere la lampada ad acetato di amile lungo un asse orizzontale della lunghezza di m. 2, situato normalmente alla finestra della cellula, e soffermandomi sempre per un medesimo tempo, in alcune

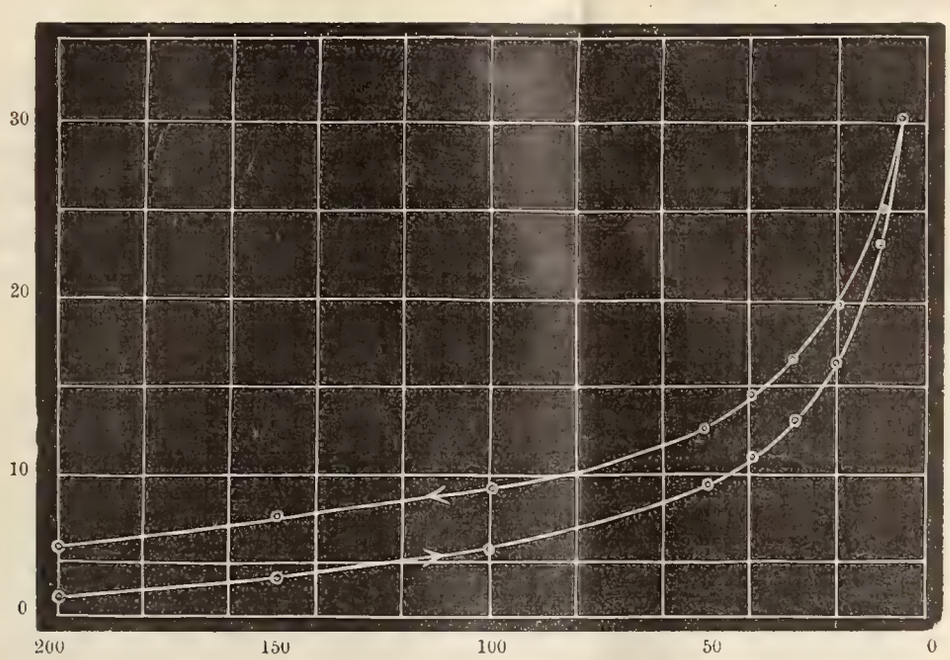


Fig. 3.

posizioni intermedie, nelle quali misuravo il valore della resistenza alla fine di detto tempo. Come era da attendersi, la curva di ritorno non coincideva con quella di andata: dal che rimane confermato che la rapidità con cui il Selenio modifica la sua resistenza è diversa a seconda che passa da uno stato di illuminazione minore ad uno maggiore, ovvero il viceversa. La fig. 1 mostra ad es. come varia la conducibilità colla distanza della lampada dalla cellula stessa, essendosi quest'ultima misurata sempre dopo 3′ di fermata della lampada nelle posizioni cm. 200, 150, 100, 50, 30, 20, 15, 10, 5, 0.

I due rami della curva si vanno avvicinando crescendo la durata della illuminazione: così ad es., dopo 5′ di illuminazione si ottiene la curva fig. 2, che mostra i due rami più avvicinati.

Ma nemmeno dopo 20′ per ogni singola osservazione nel ritorno si riesce ad ottenere la coincidenza delle due curve, come mostra la fig. 3. E ciò dimostra per altra via come i fenomeni fotoelettrici del Selenio si compiono con molta lentezza.

Fisica. — *Radioattività dei fanghi di diverse sorgenti minerali del Lazio* [1]. Nota del dott. C. Feliciani, presentata dal Corrispondente A. Sella.

Uno studio sistematico sulla radioattività dei prodotti delle sorgenti minerali, termali e fredde, è certo non privo d'interesse anche dal punto di vista fisico, perchè potrebbe condurci alla conoscenza di tutte le sostanze radioattive che fan parte della crosta terrestre e del loro modo di distribuzione. Uno studio siffatto, perchè possa riuscire completo, dovrebbe essere intrapreso presso le sorgenti stesse, dove può essere misurata l'attività delle acque e dei gas che escono dal suolo, nonchè l'emanazione radioattiva dell'aria circostante la sorgente.

Nell'impossibilità di recarmi sul posto delle diverse sorgenti minerali del Lazio, mi sono procurato i fanghi delle medesime, come quelli che contengono quasi sempre le sostanze attive disciolte dalle acque nel loro percorso sotterraneo. Man mano che essi mi giungevano, venivano esposti al sole in capsule di vetro o di porcellana, e dopo essiccati venivano ridotti in polvere finissima.

L'elettrometro impiegato in queste ricerche è quello molto semplice e comodo, in uso nell'Istituto fisico di Roma [2]. Come isolante scelsi la *pecite*, che ho trovato migliore, in questo ufficio, della paraffina e dello zolfo.

La campanina dell'elettrometro poggiava sopra un sostegno e immediatamente al di sotto di essa scorreva su due guide un piattello metallico di 10,5 cm. di diametro, nel quale ponevasi la sostanza da esaminare. La distanza fra i due piatti era di 29 mm.

Un cannocchiale con micrometro posto in vicinanza permetteva di vedere la caduta della fogliolina carica, fra due divisioni fisse del micrometro, alla prima delle quali corrispondeva il potenziale di 150 e alla seconda di 137 volts; per cui la caduta era di 13 volts. Come si vede, rimanendo qui costante la caduta di potenziale, ciò che variava era il tempo; metodo incomodo ma più esatto per misura di paragone.

La sostanza campione, alla cui attività ho riferito quella dei fanghi era una piccola quantità di nitrato di uranio dal peso di gr. 1,369 distribuita uniformemente in un piattello metallico del diametro di cm. 8,1. Il fango che veniva volta per volta posto sul piattello era sempre del peso di gr. 10.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto fisico della R. Università di Roma.

(2) Rendiconti Accad. dei Lincei 1904, 2° semestre, fasc. 3°, pag. 156.

L'elettrometro aveva una tenuta assai buona, occorrendo un periodo di 15 ore circa perchè la fogliolina cadesse di un millimetro. Ogni giorno venivano fatte misure di dispersione nell'aria, e per tre mesi (maggio, giugno, luglio) non ho notato differenze sensibili. Solamente ho trovato spesso delle piccole variazioni durante il giorno, come si può vedere dai seguenti numeri, media di molte misure fatte negli intervalli di tempo:

	8^h - 12^h	12^h - 16^h	16^h - 20^h
tempo di caduta	$2^h 24'$	$2^h 30'$	$2^h 24'$

Si comprende facilmente come veniva misurata l'attività sapendo che questa è inversamente proporzionale al tempo di caduta.

Civitavecchia (Sorgenti: Ficoncella, Taurina e Cannetaccio).

Le sorgenti che fin dall'antico godono fama per le loro proprietà terapeutiche, sono la Ficoncella e la Taurina. Le acque della prima scaturiscono dal suolo con una temperatura di 55°, quelle della seconda con una temperatura di 38°. Di altre due sorgenti termali, poste in vicinanza, ci furono spediti i fanghi, l'una detta Cannetaccio e l'altra Ficoncella, distinta dalla precedente, che è unica ad alimentare lo stabilimento. La temperatura di queste ultime due è di 38°. Tutte queste acque sono salino-solforose.

Diamo qui i valori dell'attività di questi fanghi, avvertendo che tutti vanno riferiti al valore 10,000 assunto per l'attività del nitrato di uranio.

	Nitrato di uranio	10,000
Sorg.	Ficoncella (alim. dello stabilimento)	31
»	Taurina	24
»	Cannetaccio	27
»	Ficoncella (presso l'antica vasca traiana)	21

Tolfa (Sorgenti: Bagnarello, Caduta e Solfatara).

Le acque di queste sorgenti sono, come le precedenti, salino-solforose, la loro temperatura è di 42° per la sorgente Caduta, 40° per la sorgente Bagnarello e 24° per la Solfatara.

Attività:

Sorg.	Bagnarello	21
»	Caduta	10,5
»	Solfatara	7,5

Canino (Bagno di Musignano).

L'acqua di questa sorgente termale sgorga alla base meridionale dei Monti di Canino a m. 141 sul livello del mare.

Essa ha una temperatura di 35° e tiene disciolte molte sostanze minerali come carbonati, solfati, cloruri di calcio e di magnesia, ossido di ferro, ioduro di sodio ecc.

Attività:

Bagno di Musignano	29,3

Dopo questi, presi in esame anche i fanghi di sorgenti fredde, ed ecco i risultati che ottenni:

FERENTINO (Sorgente solfurea).

Le acque di questa sorgente sono fortemente acidulo-solforose e sgorgano con una temperatura costante di 18°.

Attività:

Sorgente solfurea	9,5

TERRACINA (Sorgente solfurea e sorgente ferrata).

Le acque di queste due sorgenti scaturiscono dagli scogli calcarei che si elevano sulla spiaggia, e sono così prossime al mare, che spesso le grandi onde marine giungono a lambire le sorgenti. Esse sono fredde e tengono disciolti molti solfuri e solfati di cui sono ricchi anche i sedimenti.

Attività:

Sorg. solfurea	5,6
» ferrata	9,7

Dalla stessa città mi procurai anche alcuni sedimenti delle acque delle paludi pontine, sedimenti raccolti in località lontane fra loro.

Attività:

Pantano dell'inferno	10,5
» delle grotte	12,6
» di Tabio	20

BRACCIANO (Sorgente Acquacetosa).

I fanghi di questa sorgente fredda (poligono militare) contengono in grande quantità ossido di ferro, che viene in gran parte depositata e forma delle estese e grosse incrostazioni intorno alla sorgente.

Attività:

Sorgente Acquacetosa	7,5
Altra sorgente poco discosta dalla prima	5,3

Roma (Sorgente Acqua santa).

I fanghi di queste acque minerali fredde contenenti anch'esse del ferro, furono raccolti nella grande vasca di forma ellittica e mi han dato il seguente valore per la

Attività:

Sorgente Acqua santa	12,6

A 30 m. circa dalla vasca corre un largo fosso sui cui fianchi scaturiscono diverse piccole sorgenti; raccolto il sedimento di una di queste si è trovato:

Sorgente del fosso	5,3

Dal raffronto di tutti questi numeri fra loro, si scorge subito che in generale i fanghi delle sorgenti calde hanno un'attività maggiore di quelle fredde; però si noti come i sedimenti delle paludi pontine hanno un'attività superiore a quella delle sorgenti fredde e qualcuno, come il pantano di Tabio, quasi uguale a quella dei fanghi delle sorgenti calde. Inoltre si deve notare che non c'è un legame fra l'attività e la temperatura, perchè vediamo che la sorgente di Bagnarello presenta un'attività che è precisamente il doppio di quella della sorgente Caduta, sebbene la temperatura di questa sia superiore; così pure i fanghi del Bagno di Musignano hanno un'attività quasi uguale a quella della sorgente Ficoncella, sebbene la loro temperatura differisca di 20° circa.

Radioattività indotta.

Per conoscere qualcuna delle sostanze attive contenute nei fanghi, ho fatto delle misure di radioattività indotta.

A questo scopo ho scelto alcuni dei fanghi più attivi: Ficoncella, Taurina e Bagnarello, e mi sono servito di un'elettrometro simile al primo, ma di dimensioni un po' maggiori.

Una lamina di stagnola mantenuta ad alto potenziale negativo e ben chiusa sotto una campana di vetro, veniva esposta per tre giorni ad una discreta quantità di fango pulverulento e poi, portata nel piattello dell'elettrometro, si osservavano i diversi tempi di caduta delle foglioline fra due divisioni del micrometro per il periodo di due giorni circa.

Ecco i valori ottenuti, presa come 100 l'attività iniziale:

Sorg. Ficoncella		Sorg. Taurina		Sorg. Bagnarello	
Tempo	Attività	Tempo	Attività	Tempo	Attività
0^h	100	0^h	100	0^h	100
0,2	87	0,2	56	0,2	77
0,37	77	0,55	51	0,43	62
0,6	61	1,5	36,6	0,91	51
0,9	56	2,85	24	1,0	46,7
1,43	46	6,93	19,6	1,3	43
2,0	43	7,57	18,4	1,65	31
2,7	37	9,1	17,3	2,0	29,3
8,48	26	10,3	16,0	3,43	24,0
8,93	24	23,73	7,4	8,37	17,3
9,60	22	24.45	7,0	11,37	14,3
10,4	20	26,15	5,6	25,93	4,4
24,78	9,1	30,93	3,3	26,81	4,0
25,5	8,6	50,20	1,2	31,05	2,7
26,2	7,1			32,25	2,0
32,2	5,7				
34,15	4,0				
48,0	1,5				

Con questi valori ho tracciato delle curve (fig. 1) prendendo per ascissa i tempi e per ordinate l'attività [1]. Da esse rilevasi che nel primo tratto la caduta dell'attività è rapida e poi dopo un certo tempo compreso fra $1^h 25'$ e $1^h 40'$ le curve hanno un andamento che si avvicinano molto a quelle della radioattività indotta del torio, la quale, come è noto, cade della metà in 11 ore. Pertanto noi potremo dividere le curve in due tratti ben distinti; nel 1° la caduta rapida è dovuta probabilmente alla attività indotta del radio, contenuto nel fango, la quale, come si sa, cade della metà in 28'. Nel caso nostro osservando i primi tratti delle curve si vede che l'attività indotta cade della metà in un tempo un po' maggiore (questa differenza è piccolissima per la sorgente Taurina), ma non bisogna dimenticare che qui il fenomeno si complica per la presenza del torio e forse anche di altre sostanze.

Eliminando il primo tratto delle curve (e partendo per la sorgente Ficoncella da $1^h 26'$, per la Taurina da $1^h 31'$ e per la sorgente Bagnarello

[1] Affinchè le curve non venissero troppo serrate fra loro con scapito della chiarezza, ognuna è spostata dalla precedente di una quantità uguale rispetto ai due assi coordinati.

da $1^h39'$) ho calcolato per il secondo tratto, col metodo dei minimi quadrati, il valore della costante radioattiva λ data dalla formola

$$I_t = I_o \, e^{-\lambda t}$$

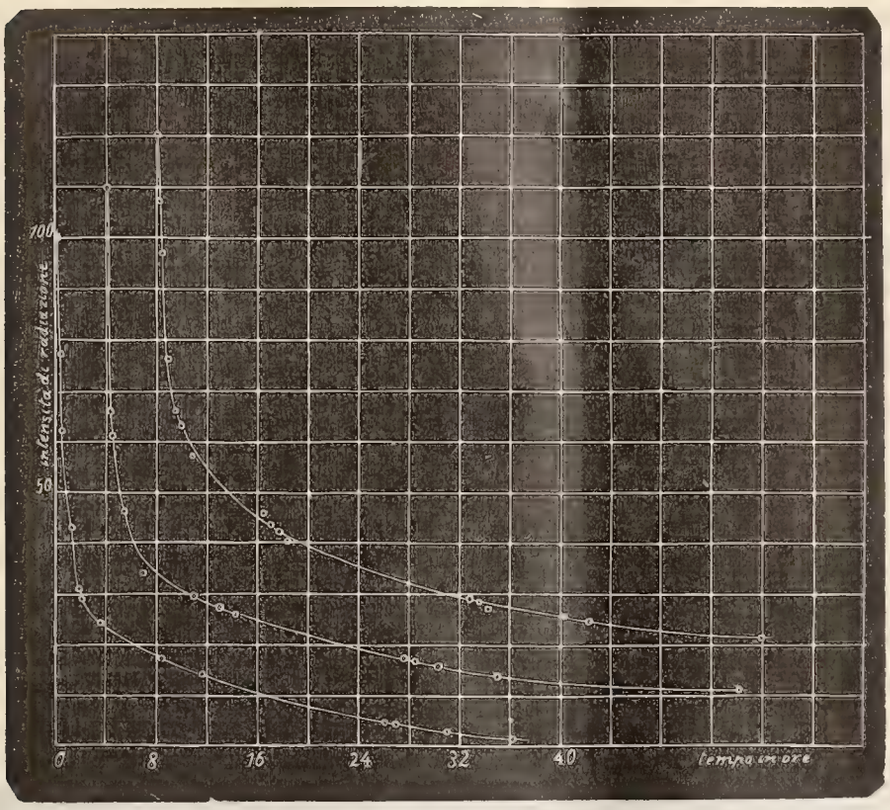


Fig. 1.

ed ho trovato, prendendo per unità di tempo il minuto primo, per il

fango	della	sorgente	Ficoncella	$\lambda = 0{,}00116$
"	"	"	Taurina	$\lambda = 0{,}00107$
"	"	"	Bagnarello	$\lambda = 0{,}00138$

Ora questi numeri sono abbastanza concordanti col valore della costante dell'attività indotta del torio, che è 0,0011 (1).

Dopo di ciò credo di poter asserire che fra le sostanze attive contenute in questi tre fanghi diversi, sono compresi certamente il torio e probabilmente anche il radio.

In ultimo ho voluto vedere come varia l'attività indotta di una dei fanghi per esposizioni di diversa durata della lamina di stagnola, ed ho ottenuto i seguenti valori:

(1) Questo valore è stato ricavato nello stesso modo dai numeri dati dal Rutherford a pag. 257 del suo volume: *Radio-activity*.

SORGENTE FICONCELLA.

3 giorni		17 ore		6 ore		1 ora		20 minuti p.	
Tempo	Attività	Tempo	Attività	Tempo	Attività	Tempo	Attività	Tempo	Attività
0^h	100	0^h	71	0^h	24	0^h	15	0^h	8,6
0,2	87	0,27	69	0,43	22	0,63	12	0,75	6,4
0,37	77	1,31	31	0,9	21	1,35	9,7	1,6	2,7
0,61	61	2,0	28,6	1,33	18,4	6,13	6,4	2,53	2,3
0,91	56	2,4	27,0	1,9	14,3	8,0	5,1	6,7	2.0
1,43	46	2,8	22,3	17,15	6	24,47	1,7		
2,0	43	8,65	15,7	17,87	5,6	25,47	1,4		
2,7	37	24,75	4,3	18,67	4,7				
8,48	26	25,8	3,0	25,05	1,8				
8,93	24	26,9	1,4						
9,60	22								
10,4	20								
24,78	9,1								
25,5	8,6								
26,2	7,1								
32,2	5,7								
34,15	4,0								
48,0	1,5								

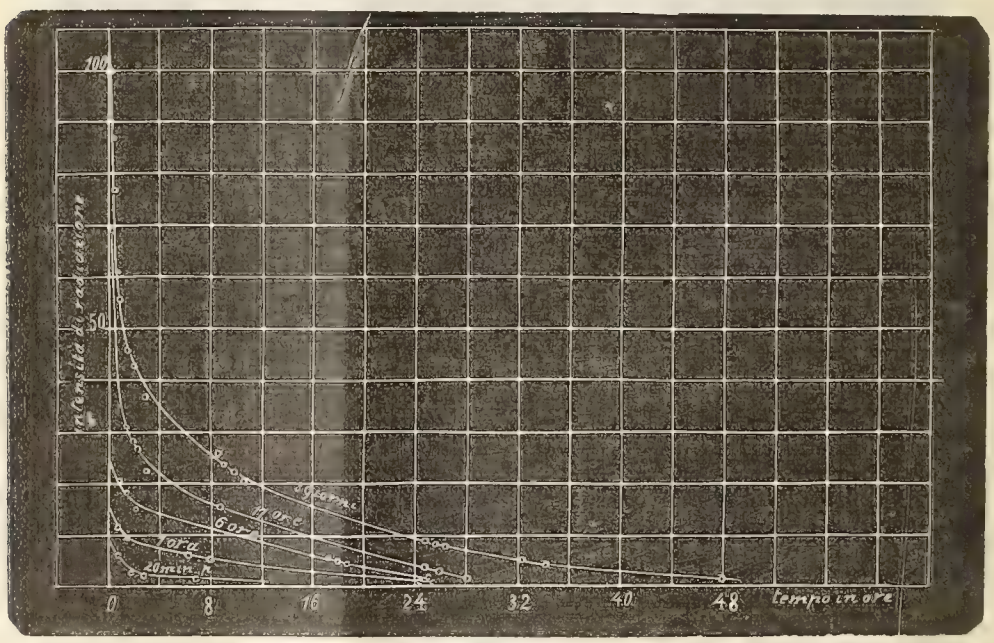


FIG. 2.

Dalle curve (fig. 2) tracciate con questi numeri si rileva oltre ad una maggiore intensità dell'attività indotta per una maggior durata di esposi-

zione, anche una rapida caduta di quest'attività nel 1° tratto delle curve relative a lunghe esposizioni; assai debole è invece nelle altre. Ciò è dovuto probabilmente all'attività indotta del radio, grande nel 1° caso, debolissima nel 2°. Inoltre si vede come nelle prime curve da un certo punto in poi la caduta dell'attività indotta segue con buona approssimazione quella del torio; le altre invece, stante il grado bassissimo di attività, non ci permettono di affermar ciò con nessuna sicurezza.

Fisica. — *Influenza degli orli sulla capacità elettrostatica di un condensatore.* Nota del dott. R. Magini, presentata dal Corrispondente Battelli.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Fisica terrestre. — *Sismoscopio a doppio pendolo orizzontale per terremoti lontani.* Nota di G. Agamennone, presentata dal Socio Blaserna.

È ben nota l'utilità che i semplici sismoscopî possono avere anche in Osservatorî di prim'ordine, per quanto forniti di sismografi sensibilissimi. Anzitutto essi richiamano lì per lì l'attenzione sull'avvenimento d'una scossa, e così l'osservatore può sorvegliare il funzionamento degli strumenti durante la stessa e instituire speciali osservazioni; in secondo luogo servono a far scattare il meccanismo della grande velocità nei sismografi fin dal principio d'ogni movimento sismico, e così permettono uno studio particolareggiato del medesimo sulle zone di carta svoltesi con rapidità.

I moderni sismoscopî installati da qualche anno nel R. Osservatorio geodinamico di Rocca di Papa, da me diretto, indicano continuamente numerosissime scosse, sia vicine che lontane avvenute in Italia ed anche in regioni estere relativamente non troppo distanti, quali la Dalmazia, la Grecia, la Bosnia, ecc. Però qualche sismoscopio, e sopratutto il *tremitoscopio*, è in grado d'indicare talora il passaggio d'onde sismiche provenienti da distanze ben maggiori, per es., di migliaia e migliaia di chilometri. Ma bisogna aggiungere che ciò non avviene troppo di frequente, poichè sembra che siffatti sismoscopî non siano capaci d'essere influenzati dal passaggio d'onde sismiche dovute ai lontanissimi terremoti. Ora non è niuno che non veda l'utilità che si avrebbe dall'essere sempre avvisati anche dell'arrivo di siffatte onde, sia per eseguire misure ed osservazioni speciali durante il loro passaggio, sia

per poter con più facilità ritrovare sulle zone dei sismografi la loro registrazione, talora così insignificante da passare inosservata. Convinto di ciò, ho pensato di costruire un sismoscopio, destinato esclusivamente ai terremoti lontanissimi; e siccome l'esperienza ha provato che i pendoli orizzontali, beninteso dotati di sufficiente sensibilità, sono in special modo adatti a registrarli, così la mia scelta è caduta su quest'ultimi (1).

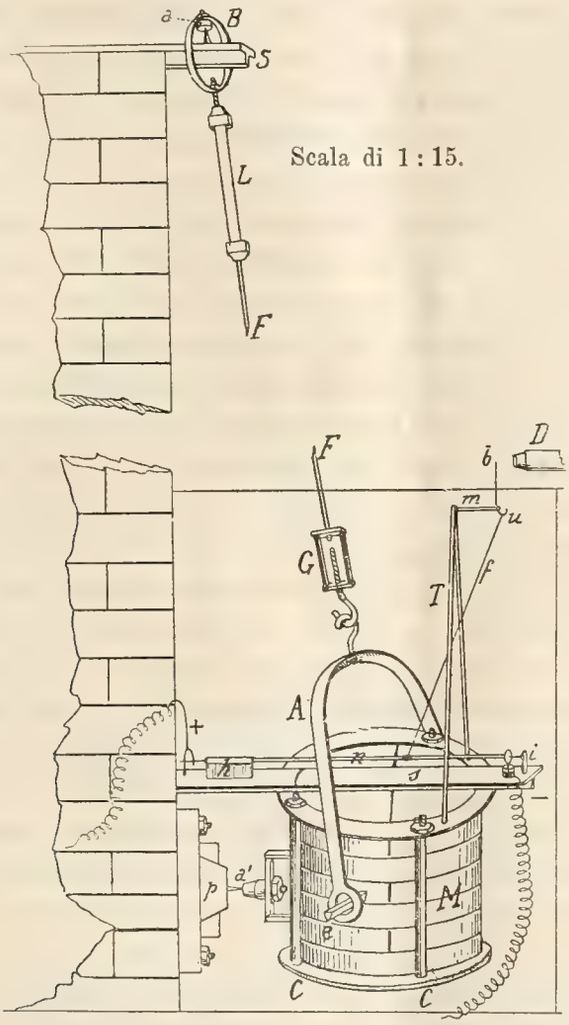
Però, pensando che la delicatezza di questo sismoscopio avrebbe dovuto sorpassare di molto quella dei sismografi (nei quali s' ha da fare con gli inevitabili attriti delle leve moltiplicatrici e quelli della registrazione meccanica, sia pure a nerofumo) così ho cercato d'accrescerla notevolmente accoppiando due pendoli orizzontali, dei quali uno avesse una massa grandissima e l'altro piccolissima, e che quest'ultimo servisse a moltiplicare notevolmente, e senza attriti apprezzabili, i movimenti del primo (2). Il nuovo strumento, rappresentato dalla figura, si trova già in esperimento da più di un anno all'Osservatorio di Rocca di Papa, e precisamente sospeso alla colonna centrale (del diametro di metri $1\,^1/_2$) del pilastro sismico il quale ha un diametro di metri 5 ed è fondato direttamente sulla lava.

Il primo pendolo orizzontale ha una massa di 200 kg. di forma cilindrica e composta di 12 mezzi dischi di piombo, tenuti insieme da due robusti cerchi di ferro e tre chiavarde C. La massa M è attraversata da una sbarra triangolare d'acciaio *e* che sporge dalle due parti, ed è ivi sostenuta dalla grossa fascia di ferro ricurva A, in modo che i punti d'attacco funzionino come la sospensione d'una bilancia, e che lo spigolo inferiore della sbarra *e* corrisponda un po' al di sopra del centro di gravità della massa. Infine, la fascia A è sostenuta pel suo punto di mezzo, e per l'intermediario d'una specie d'arganetto G, da una verga di ferro F la quale pende da un sostegno di ferro S, fissato alla sommità della colonna. E poichè la verga F, tanto per il suo notevole diametro (d'altronde indispensabile) quanto per la sua lunghezza relativamente tenue (c. 4 metri) non sarebbe stata troppo fles-

(1) Già fin dal 1895 il Grablovitz aveva costruito una coppia di pendoli orizzontali ad allarme elettrico; ma la loro sensibilità era limitata ed affatto insufficiente per i terremoti lontani più o meno lievi. (Boll. della Soc. Sism. Ital., vol. I. pag. 12, e vol. II pag. 47).

(2) All'accoppiamento di due pendoli orizzontali pensò già lo Stiattesi nel 1902 (*Spoglio delle Osservazioni Sismiche dall' agosto 1901 al 31 luglio 1902*, pag. 11. — Boll. Sismogr. dell'Osserv. di Quarto-Castello, ecc., Mugello, 1902); ma la disposizione da lui adottata è affatto diversa dalla nostra. Infatti, egli fece uso d'un colossale pendolo orizzontale rigido, sospeso a due punte e senza massa. Al posto di quest'ultima si trovava una terza punta, alla quale era agganciato un altro pendolo consimile, gravato d'un peso di 500 kg. e con la punta inferiore fissa al suolo. Ma riuscì difficile e quasi impossibile di mettere in equilibrio questo sistema composto oscillante.

sibile, così a ciò è stato rimediato coll'intercalare nella sua parte superiore una lamina d'acciaio L larga 30 mm. e non più spessa di mezzo, destinata a flettersi nel senso della minore resistenza. Di più, il punto d'attacco è fatto mediante una piccola coppa d'acciaio *a* fissata a vite nell'interno dell'anello B



e poggiante sopra una robusta punta d'acciaio, la quale sporge dalla sbarra S. E siccome la chiavarda C, rivolta alla colonna, porta una specie di telaio sul quale è avvitata un'altra coppa d'acciaio consimile *a'*, e quest'ultima poggia sopra una punta aguzza sporgente dalla piastra *p*, fissa alla colonna, così si vede d'aver realizzato un vero pendolo orizzontale.

Com'è naturale, la punta superiore deve sporgere alquanto in avanti per rispetto a quella inferiore, e questa sporgenza viene regolata col far scorrere la stessa sbarra S entro apposite guide. Per far poi arrestare la massa M nella posizione voluta, è necessario di far muovere lateralmente la punta inferiore, e ciò si consegue col fare scorrere la piastra *p* entro una *culissa*

orizzontale, murata alla colonna. Andiamo ora a parlare del secondo pendolo orizzontale.

Sul davanti del cerchio superiore della massa M s'innalza verticalmente un sostegno T della forma d'un triangolo isoscele, il cui vertice porta un piccolo braccio *m* orizzontale terminante in un uncino *u*. Quest'ultimo costituisce il punto d'attacco d'un filo di seta il quale sorregge una piccola leva *n* orizzontale costituita d'un tubetto leggerissimo d'ottone (circa 2 gr.) appoggiato a destra contro un ago *i* (1). Questo ago si trova all'estremità d'un grosso ferro *s*, a forma di T, incastrato solidamente nella colonna in posizione orizzontale. Ora, fintanto che la massa M resta immobile, lo è anche *u*, e perciò anche la levetta *n*; ma quest'ultima entrerà in sensibili oscillazioni non appena M (e perciò il punto di sospensione *u*) comincerà a muoversi. Va poi da sè che la punta *i* può ricevere piccoli movimenti in piano orizzontale, mediante due viti di registro, che non sono disegnate nella figura: l'uno parallelo alla sbarra *s*, ossia normale alla colonna, e l'altro in senso perpendicolare. Il primo movimento ha per effetto di tirare più o meno indietro la punta *i* per rispetto al punto di sospensione *u* e perciò di far variare il periodo oscillatorio del pendolo, mentre l'altro movimento serve a determinarne la posizione di riposo.

Per fare agire elettricamente lo strumento, dall'estremità a destra della leva *n* — e precisamente da un dischetto che porta il forellino, entro cui poggia la punta *i* — sporge in sotto un piccolo filo verticale di platino, il quale pesca costantemente entro una bacinella di mercurio, fissa alla sbarra *s* e comunicante con uno dei poli d'una batteria elettrica. E poichè l'estremità libera della leva *n* termina in un filo di platino e questo si trova nell'interno d'un arco formato da un altro filo consimile, collegato all'altro polo della batteria, così si capisce come al verificarsi d'un urto tra i due fili di platino possa chiudersi il circuito elettrico e mettersi in moto un orologio sismoscopico fermo sulle XII, il quale, oltre a dar l'ora esatta, s'incarica di far suonare un campanello d'allarme e, se vuolsi, di far funzionare altri apparati.

Naturalmente tutto lo strumento è stato sottratto all'agitazione dell'aria da una custodia a vetri, appena accennata nella figura, appoggiata alla stessa colonna e composta di tre sportelli, uno di faccia e due laterali. Il coperchio della custodia sorpassa di poco il punto di sospensione *u* e sorregge un tubo di ferro zincato il quale protegge, senza toccarla, la verga di sospensione F del grande pendolo fino al sostegno S.

Per dare un'idea della sensibilità che può raggiungere lo strumento, supponiamo che ad uno spostamento di una delle due punte, nel grande pen-

(1) Affine di rendere ancor più delicata la sospensione di questo secondo pendolo, si potrebbe sostituire all'ago *i* un altro filo di seta, come nel *pendolo a bilancia* dell'Hengler. (*Dingler's Polyt. Journal*, vol. 43, anno 1832, pag. 81).

dolo, ne corrisponda uno 100 volte maggiore nel centro di gravità della massa M e perciò uno di 200 volte nel punto di sospensione *u* (che si trova a circa doppia distanza dalla colonna). Supponiamo ugualmente che allo spostamento di *u* ne corrisponda altro 100 volte più grande nel centro di gravità della leva *n* (il quale quasi corrisponde al punto di mezzo, dove è attaccato il filo *f*) e perciò uno di 200 all'estremità libera di detta leva. In tale ipotesi la moltiplicazione totale dell'apparecchio sarebbe di 40,000 volte; di modo che ad uno spostamento di 1 *micron* tra le due punte del grande pendolo, ne corrisponderebbe uno di ben 4 centimetri all'estremità della leva *n*, destinata a far contatto elettrico (1).

Vediamo ora se praticamente può essere raggiunto un tale risultato. Grazie alla ragguardevole distanza (metri 4) tra le due punte del grande pendolo ed a quella relativamente tenue (cm. 20) del centro di gravità della massa M dalla punta inferiore, s'è potuta ridurre in modo considerevole la pressione della coppa *a'* contro detta punta, tanto che è stato possibile rendere quest' ultima assai acuminata senza pericolo di schiacciamento (2). Questa circostanza, unita alla grande flessione della sottile lamina di sospensione L ed all'importanza della massa M, fa sì che la facilità ad oscillare di codesto pendolo orizzontale è veramente straordinaria e permette di raggiungere un periodo oscillatorio estremamente lento (3). Abbiamo poi

(1) Allo scopo di misurare con facilità l'ingrandimento prodotto dal secondo pendolo, al braccio *m* è stata fissata un'asticina verticale *b*, la quale sporge dal coperchio della vetrina ed è protetta da una campanina di vetro. L'asticina *b* termina con un filo sottilissimo che viene osservato mediante un microscopio D munito di micrometro a decimi di millimetro e fisso alla stessa custodia. Se si misurano dunque i movimenti di *b* e si paragonano con le corrispondenti escursioni dell'estremità libera della leva *n*, misurate alla lor volta sopra una scala in millimetri, fissata alla colonna, si avrà subito l'ingrandimento cercato.

(2) Se P è il peso della massa del pendolo e indichiamo con α l'angolo che il filo F fa con la verticale, è facile vedere che lo sforzo esercitato sulla punta superiore è rappresentato da $Q = \frac{P}{\cos \alpha}$ e quello contro la punta inferiore da $R = P\, tg.\, \alpha$. In quest'ultima formola si vede appunto che il valore di R tende a diminuire con α, e precisamente si annulla quando $\alpha = 0$, ciò che corrisponde al caso che il filo F sia divenuto verticale, e diventa infinito quando $\alpha = 90°$.

Se indichiamo con l la distanza tra le due punte di sospensione del pendolo e con l' la distanza del centro di gravità di M dalla punta inferiore, allora $tg\,\alpha = \frac{l'}{l}$ e perciò $R = P\frac{l'}{l}$. Nel nostro caso, essendo $P = 200$ kg., $l' = 20^{cm}$, $l = 400^{cm}$, si avrà

$$R = \text{kg. } 200\,\frac{20}{400} = \text{kg. } 10.$$

(3) Allo scopo di ridurre in quiete il più sollecitamente possibile la massa M, dal coperchio della custodia sporge un piumacciuolo che si può manovrare dal di fuori sfiorando con il medesimo più o meno leggermente il braccio *m*.

creduto di rendere piccolissima la massa del secondo pendolo affinchè la reazione prodotta dal medesimo non abbia ad influire troppo sul primo. Ma, nonostante che il rapporto tra le masse dei due pendoli sia stato portato a 1 : 100,000, pure la delicatezza di sospensione nel secondo pendolo (fatta mediante un fil di seta ed un sottile ago da cucire) deve risultare sempre straordinariamente alta e non può esser danneggiata dall'attrito evanescente che il filo di platino, saldato alla sua estremità a destra, può produrre nel mercurio sottostante; perchè questo filo non subisce alcun menomo spostamento, ma si limita a ruotare soltanto, e di pochissimo, su sè stesso. Tutto ciò è comprovato dal fatto che anche in questo secondo pendolo il periodo oscillatorio puo essere portato facilmente a 30^s, e malgrado ciò le oscillazioni tardano lungamente a spegnersi (1).

E non si può dire davvero che questo sismoscopio pecchi di poca sensibilità, se finora non è stato possibile di trovarlo una sol volta in perfetta quiete (2). In via ordinaria lo si vede oscillare per uno o due millimetri, quando precisamente gli altri strumenti dell'Osservatorio sono affatto tranquilli. Se poi quest'ultimi cominciano a mostrare minima agitazione, causata o da terremoti, o dalle così dette *tempeste barosismiche*, allora è da aspettarsi che le oscillazioni della leva raggiungano perfino qualche centimetro. Un'altra prova della grande delicatezza dello strumento è che basta camminare sul pilastro sismico, o spingere lievemente colla mano la colonna centrale, perchè subito la leva cambi sensibilmente di posto, per ritornare alla posizione primitiva di riposo, dopo cessata la causa perturbatrice. Questo alto grado di sensibilità è stato anche confermato in occasione di terremoti lontanissimi, i quali lasciarono su gli altri pendoli orizzontali a registrazione continua tracce così evanescenti, che sarebbero certamente passate inosservate (3). Quando poi avvenne il terremoto presso il Lago Baikal il 23 luglio

(1) Per facilitare lo smorzamento della levetta *n*, abbbiamo attaccato, presso alla sua estremità a sinistra, una sottilissima lamina rettangolare *h* in alluminio la quale, trovandosi alla massima distanza del punto di rotazione della leva, produce il massimo effetto per la resistenza che incontra nell'aria.

(2) Lo si osserva di tanto in tanto dal di fuori del pilastro sismico, mediante un cannocchialetto, nel campo del quale si vede proiettato il filo di platino della leva *n* sopra una scala millimetrica fissata alla colonna.

(3) La prima volta che funzionò il nuovo sismoscopio fu in occasione di due terremoti lontani avvenuti nella notte dal 2 al 3 ott. 1904, e precisamente l'uno col principio intorno alle $23^h\,{}^1/_2$ del 2, l'altro alle $4^h\,{}^1/_4$ del 3 ottobre.

Il campanello d'allarme cominciò a suonare la prima volta alle $23^h\,{}^3/_4$ e si trovò la leva *n* oscillare ancora per più di 10^{mm}, mentre sulle zone de varî registratori, esaminate nella mattina, si trovarono ondulazioni d'appena 0,1 mm. Questo terremoto, originato nell'estremo oriente per essere stato sensibile nel Giappone, fu registrato da un numero ristretto di Osservatorî e quasi dappertutto con deboli tracce.

Un'altra chiamata del campanello s'ebbe la seconda volta poco prima delle $4^h\,{}^1/_2$ ed

scorso, la leva *n* entrò in così considerevoli oscillazioni da battere reiteratamente sugli sportelli della vetrina che pure ha una larghezza di 60 cm., mentre nei pendoli orizzontali le massime tracce, registrate ad inchiostro, si aggirarono sui 10 cm. Invece, il grande *tromometro* del De Rossi di metri $3\,^1/_2$, appeso alla stessa colonna e che è sempre passato per uno strumento capace di bene indicare i terremoti lontani, oscillò al massimo per mezzo millimetro!

Un altro fatto, che attesta l'estrema delicatezza del nuovo strumento, è che la posizione di riposo della leva *n* è quasi continuamente variabile, mostrando spesso una certa regolarità negli spostamenti subìti nel corso della giornata. Così, se alla mattina si osserva uno spostamento progressivo in una data direzione, il medesimo continua generalmente fin verso il pomeriggio, e poi comincia a cambiare di senso. Questi spostamenti possono essere rilevantissimi, anche più di 5-6 cm. nelle 24 ore [1]; e pel fatto che sono alquanto minori nelle giornate nuvolose, lasciano giustamente sospettare che siano prodotti da causa termica, che può agire non solo sulla stessa colonna centrale, alla quale è fissato lo strumento, ma sull'intero edificio. Questo inconveniente è assai grave, in quanto che, per evitare che il campanello d'allarme suoni inutilmente, in ispecie durante la notte, si è costretti a rendere assai grande la distanza che passa tra l'estremità oscillante della leva *n* ed i fili di platino laterali, contro i quali si fa il contatto elettrico; ciò che porta per conseguenza di non potere essere avvisati del passaggio d'onde sismiche più o meno lievi. Per queste ragioni siamo stati costretti a ridurre notevolmente la sensibilità di questo sismoscopio, le cui indicazioni possono tuttavia essere sempre preziose, anche se limitate ai terremoti lontani d'una certa importanza.

Per rendere maggiormente proficuo il nuovo strumento, bisognerebbe applicarvi la registrazione continua; ma, a causa dell'enorme moltiplicazione del medesimo, non si può davvero pensare alla registrazione meccanica, sia pure a nerofumo. In questo caso dunque l'uso della fotografia s'impone, e potrebbe con vantaggio essere adottato lo stesso sistema impiegato già da molti anni dal Milne nel suo pendolo a registrazione fotografica. Basterebbe, infatti, fissare una laminetta orizzontale, con sottile fessura, all'estremità della leva *n*, e registrare in tal modo le oscillazioni della medesima sul

---

allora fu trovata oscillare la leva per più di 20^{mm} e battere ancora reiteratamente contro i fili di platino laterali. Questo secondo terremoto lasciò tracce assai più sensibili e fu registrato in un maggior numero d'Osservatorî.

[1] Da ciò si vede come la sensibilità del nuovo strumento lasci di molto indietro quelle delle più delicate livelle astronomiche, nelle quali, per quanto io sappia, la bolla non presenta mai escursioni così forti, dovute a causa termica nei pilastri su cui si trovano installati gli strumenti d'astronomia.

sottostante registratore [1]. Pel fatto però già accennato, che la leva si trova in continuo movimento, non si potrebbe certo sperare d'avere una linea sottile sulla carta fotografica.

La larghezza del tracciato sarebbe ancor più notevole, se applicando uno specchietto verticale fissato normalmente alla leva *n*, si volesse impiegare il sistema di registrazione fotografica del triplo pendolo orizzontale « Ehlert-Rebeur », poichè in tal caso alla moltiplicazione, già straordinariamente grande, che risulta nel nostro sismoscopio dall'accoppiamento dei due pendoli, si aggiungerebbe quello rilevantissimo del porre il registratore alla distanza di ben 5 metri dallo specchietto. E allora si potrebbe dire di possedere uno strumento dotato d'una moltiplicazione per centinaia di migliaia di volte e che lascerebbe ben indietro la sensibilità tanto decantata dello stesso pendolo bifilare del Darwin, nell'ipotesi, ben inteso, che gli spostamenti prodotti da causa termica non costituissero un ostacolo insormontabile a che la registrazione continua potesse effettuarsi.

Chimica. — *Sopra alcuni derivati solfonici dell' anidride naftalica* [2]. Nota di G. Bargellini, presentata dal Socio E. Paternò.

Da lungo tempo è noto che l' anidride naftalica si scioglie nell' acido solforico concentrato e nell'acido solforico fumante, manifestando una bella fluorescenza bleu: io mi proposi di constatare se questo fenomeno fosse dovuto o no alla formazione di acidi naftalsolfonici fluorescenti e a questo scopo ho studiata l'azione dell'acido solforico sull'anidride naftalica. Ho così ottenuto un acido naftalmonosolfonico e un acido naftaldisolfonico i quali si sciolgono nell'acido solforico concentrato colorandolo in giallognolo, mentre le soluzioni non presentano affatto il fenomeno della fluorescenza. Non avendo, inoltre, avuto mai indizio della formazione di altri composti, mi pare ragionevole attribuire la suddetta fluorescenza semplicemente alla soluzione dell'anidride naftalica nell'acido solforico.

Ed ora passo a descrivere brevemente le ricerche che ho fatte a proposito di questi acidi solfonici, aggiungendovi quanto riferii in una Nota

[1] Io penso se non fosse il caso di sostituire con vantaggio alla registrazione fotografica, incomoda e costosa, quella che si otterrebbe facendo scoccare una serie di scintilline all'estremità mobile della leva *n* attraverso una zona di carta. Queste scintilline potrebbero produrre altrettanti forellini, ovvero punti neri o colorati, nell'ipotesi che la carta sia stata imbevuta di qualche conveniente sostanza chimica, e che questa si decomponga sotto l'azione dell'elettricità.

Oggi che l'illuminazione elettrica si fa sempre più comune e meno costosa, forse la spesa del sistema di registrazione, da me proposto, sarebbe ben minore in confronto di quello a base fotografica.

[2] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Siena.

preliminare [1] sull'acido dibromonaftalsolfonico, insieme alle ulteriori osservazioni che ho fatto sopra il suddetto composto.

Abbandonando a sè per alcuni mesi una soluzione di anidride naftalica nell'acido solforico fumante, notai che la fluorescenza andò facendosi sempre meno marcata. Versata nell'acqua la soluzione, si precipitò soltanto una piccola quantità di anidride naftalica inalterata essendosi il resto trasformato in acido naftalmonosolfonico che riscontrai nel liquido. La medesima trasformazione ha luogo in minor tempo, scaldando a b. m. una soluzione al 10 % di anidride naftalica nell'acido solforico fumante: occorre almeno un'ora di riscaldamento perchè la reazione avvenga completamente.

Scaldando la medesima soluzione sopra 100°, notai che contemporaneamente all'acido naftalmonosolfonico, che ho rammentato, si forma anche un acido naftaldisolfonico e che la quantità di questo va aumentando col crescere della temperatura e colla durata del riscaldamento, tanto che, mantenendo la temperatura per 2-3 ore a 200°-230°, si ottiene esclusivamente questo composto e con rendita quantitativa.

Credo inutile descrivere qui le numerose esperienze fatte a tal proposito: dirò soltanto che potei raggiungere, sebbene con qualche difficoltà, la separazione di questi due acidi approfittando della diversa solubilità dei loro sali di bario nell'acqua in cui il sale di bario dell'acido naftalmonosolfonico è un poco più solubile.

Acido naftalmonosolfonico $C_{10}H_5 \begin{cases} COOH \\ COOH \\ SO_3H \end{cases}$

Quest'acido fu ottenuto per la prima volta da Anselm e Zuckmayer [2] scaldando per circa mezz'ora a 90°-95° una soluzione di 5 p. di anidride naftalica in 30 p. di acido solforico fumante (contenente il 25 % di SO_3). Modificandolo leggermente ho seguito il medesimo processo di preparazione: riscaldai cioè per 1-2 ore a b. m. una soluzione al 10 % di anidride naftalica nell'acido solforico fumante ($d = 1,9$). Versai poi il prodotto della reazione nell'acqua, neutralizzai con $BaCO_3$ e lavai per decantazione il $BaSO_4$ formatosi mescolato col $BaCO_3$ eccedente: evaporai fino a secco le acque di lisciviazione, ripresi il residuo con acqua calda e filtrai. Dalla soluzione filtrata, dopo conveniente concentrazione, si depositò il sale di bario dell'acido naftalmonosolfonico: esso però era inquinato da una sostanza rossa che potei eliminare, sebbene con difficoltà, dopo numerose cristallizzazioni nell'acqua calda. Questo sale di bario è molto solubile nell'acqua e insolubile nell'alcool: aggiungendo alcool alla soluzione acquosa, esso si precipita in fiocchi bianchi.

(1) Bargellini, Orosi, settembre 1902.

(2) Anselm e Zuckmayer, Berichte XXXII, 3283.

Per purificarlo, lo sciolsi nella minima quantità possibile di acqua, aggiunsi alcool finchè il precipitato si ridisciolse con difficoltà, scaldai leggermente e filtrai. Per raffreddamento si depositò cristallino il sale di bario che, dopo altre simili cristallizzazioni, potei ottenere perfettamente scolorato.

Scaldato nella stufa a circa 200° fino a costanza di peso, dette all'analisi i seguenti risultati:

	Trovato		Calcolato
	I	II	per $C_{24}H_{10}O_{14}S_2Ba_3$
Ba %	41,65	41,34	41,28

Decomposi infine con acido solforico questo sale di bario: l'acido naftalmonosolfonico che ricavai si mostrò identico a quello descritto da Anselm e Zuckmayer per il suo punto di fusione, la solubilità e perchè, fuso con potassa, dà l'anidride ossinaftalica fusibile a 287°.

Darò qui per brevità soltanto un cenno dei numerosi tentativi che ho fatto per determinare la costituzione di quest'acido, tentativi dai quali però non ho ottenuto per ora il resultato atteso. Mi ero proposto di trasformare l'acido naftalmonosolfonico in naftolo e tale scopo cercai di raggiungere sia riscaldando quest'acido o il suo sale di bario con calce o con calce sodata o con barite, sia fondendo con potassa l'acido naftalmonosolfonico, secondo le indicazioni di Anselm e Zuckmayer (1) e sottoponendo poi alla distillazione con calce spenta il sale di potassio dell'acido ossinaftalico ottenuto.

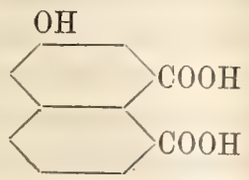
Ma se per ora non mi è stato possibile di dimostrare, colle mie esperienze, la costituzione di quest'acido, credo di poterla rilevare dalle seguenti considerazioni.

È noto un acido monobromonaftalico fusibile a 210° ottenuto per la prima volta da Blumenthal (2) ossidando il bromoacenaftene e poi da Francesconi e Bargellini (3) per azione del bromo sull'anidride naftalica sciolta nell'acido solforico. Graebe e Guinsbourg (4) per distillazione del suo sale di calcio colla calce, lo poterono trasformare in α-bromonaftalina, dimostrando così che il bromo sta in posizione para rispetto ad uno dei carbossili. Graebe e Guinsbourg inoltre ottennero dal suo sale di calcio, per fusione con potassa, il sale potassico di un acido ossinaftalico dalle cui soluzioni, per aggiunta di acido cloridrico, si separa la rispettiva anidride fusibile a 257°.

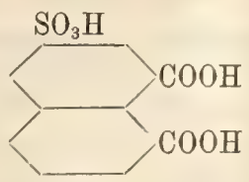
E quest'anidride α-ossinaftalica è certo differente da quella fusibile a 287° che si deposita versando acido cloridrico nella soluzione acquosa del prodotto della fusione dell'acido naftalmonosolfonico con potassa.

(1) Anselm e Zuckmayer, Berichte XXXII, 3288.
(2) Blumenthal, Berichte VII, 1095.
(3) Francesconi e Bargellini, Gazz. Chim. ital. XXXII (2), 73.
(4) Graebe, Liebig's Annalen, 327, 77.

Resta quindi escluso evidentemente che il solfossile dell'acido naftalmonosolfonico occupi una delle posizioni α. Esso è dunque un acido naftal-2-solfonico o un acido naftal-3-solfonico. Secondo Anselm e Zuckmayer è poco probabile che l'anidride β-ossinaftalica che da esso deriva abbia l'ossidrile in posizione 2, perchè questa anidride ossinaftalica si può copulare coi diazo-composti formando sostanze coloranti. Come più probabile, resta quindi per l'acido ossinaftalico (la cui anidride è fusibile a 287°) la formula:



e per l'acido naftalmonosolfonico, da cui esso si ottiene, la formula:



E che questo acido naftalmonosolfonico abbia il solfossile, non nella posizione 4, come supposero Anselm e Zuckmayer, ma nella posizione 3, lo si può dedurre anche da un'altra serie di considerazioni.

Anselm e Zuckmayer (1) per azione dell'acido nitrico ($d = 1,52$) sull'anidride naftalica sciolta nell'acido solforico monoidrato, ottennero un'anidride nitronaftalica fusibile a 249°. Questa, ridotta con ferro e acido cloridrico forniva il corrispondente acido amidonaftalico dal cui sale sodico Graebe e Briones (2) per distillazione con calce spenta ottennero la β naftilammina. Dimostato così che il gruppo NO_2 dell'anidride nitronaftalica occupa una delle posizioni β, i medesimi autori aggiunsero che si può ben ammettere per certo, per il suo modo di formazione, che l'anidride nitronaftalica abbia il gruppo NO_2 in posizione meta rispetto ad uno dei CO. Ora, partendo da questa anidride nitronaftalica e passando per l'amido- e il diazo-composto, Anselm e Zuckmayer (3) giunsero alla medesima anidride ossinaftalica fusibile a 287° che si ottiene dall'acido naftalmonosolfonico per fusione con potassa. Ciò dimostra che il gruppo SO_3H dell'acido naftalmonosolfonico occupa la stessa posizione 3 che occupano il gruppo NO_2 dell'anidride nitronaftalica fusibile a 249° e il gruppo OH dell'anidride ossinaftalica fusibile a 287°.

(1) Anselm e Zuckmayer, loc. cit.

(2) Graebe, loc. cit.

(3) Anselm e Zuckmayer, Berichte XXXII, 3290; Beilstein, Ergänzungsbände, II, 1140.

Acido naftaldisolfonico $C_{10}H_4 \begin{cases} COOH \\ COOH \\ SO_3H \\ SO_3H \end{cases}$

Fra i numerosi tentativi fatti per preparare quest'acido, ebbi i risultati migliori caldando a 200°-230° per tre ore una soluzione al 10 % di anidride naftalica nell'acido solforico fumante ($d = 1,9$). Versato nell'acqua il prodotto della reazione, si sciolse completamente. L'acido naftaldisolfonico contenuto nella soluzione lo trasformai poi in sale di bario per mezzo del carbonato di bario nel modo che sopra ho descritto per l'acido naftalmonosolfonico. Concentrando la soluzione ottenuta, si depositò il sale di bario allo stato di una crosta bianca cristallina, mentre le acque madri restavano colorate in giallognolo. Dopo averlo fatto cristallizzare più volte nell'acqua, lo sottoposi all'analisi.

La sostanza, seccata in presenza di acido solforico, fu riscaldata fino a 200°, temperatura a cui raggiunse la costanza di peso

	Trovato	Calcol. per $C_{12}H_4O_{10}S_2Ba_2 + 4H_2O$
H_2O %	10,05	10,02

La sostanza seccata a 200° dette all'analisi i seguenti risultati:

	Trovato		Calcolato
	I	II	per $C_{12}H_4O_{10}S_2Ba_2$
Ba %	42,37	42,38	42,47

La soluzione acquosa del sale di bario precipita per aggiunta di alcool. Aggiungendo poco a poco alcool finchè il precipitato stentò a ridisciogliersi, scaldando poi fino a completa soluzione e lasciando raffreddare, ottenni un sale che sottoposi all'analisi.

La sostanza seccata in presenza di acido solforico, fu riscaldata fino a 200°, temperatura a cui raggiunse la costanza di peso

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_4O_{10}S_2Ba_2 + 2H_2O$
H_2O %	5,20	5,27

La sostanza seccata a 200° dette all'analisi i seguenti risultati:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_4O_{10}S_2Ba_2$
Ba %	42,51	42,47

Decomponendo la soluzione acquosa del sale di bario colla quantità calcolata di acido solforico, ricavai l'acido naftaldisolfonico solubilissimo nell'acqua. In questo stato si fondeva a circa 220°. Cercai di purificarlo facendolo cristallizzare in soluzione acquosa concentrata, ma non mi riuscì ad averlo puro abbastanza per sottoporlo all'analisi. Onde per avere una nuova

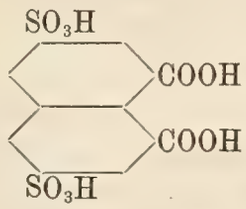
prova della sua identità, oltre all'esistenza del suo sale di bario, l'ho trasformato in anilide.

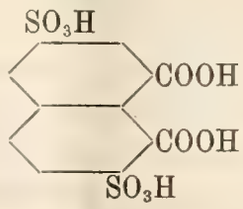
Anilide dell'acido naftaldisolfonico. — Riscaldai in un palloncino l'acido naftaldisolfonico insieme con una quantità di anilina quasi doppia della quantità calcolata. Dopo un'ora di riscaldamento alla temperatura di ebollizione dell'anilina, versai il prodotto della reazione nell'acqua acidulata con acido cloridrico. Tosto si depositarono aghetti giallognoli: dalle acque madri, per concentrazione, ne potei ottenere una nuova quantità. Il prodotto greggio così preparato lo purificai facendolo cristallizzare più volte nell'acqua calda e infine nell'alcool caldo, dalle cui soluzioni si deposita per raffreddamento in belle tavole scolorate. Lavato con alcool freddo, asciugato fra carta e poi seccato a 100° fino a costanza di peso, fu sottoposto all'analisi.

	Trovato	Calcolato per $C_{24}H_{14}O_6N_2S_2$
N %	5,88	5,70

Quest'anilide non si fonde neppure a 290° e a temperatura superiore annerisce decomponendosi. Si scioglie abbastanza facilmente nell'alcool metilico, poco nell'etere, nel benzene e nel solfuro di carbonio.

In quanto, poi, alla costituzione di quest'acido naftaldisolfonico, non si conoscono fatti da cui si possa dedurre con sicurezza, come quella dell'acido naftalmonosolfonico sopra descritto. Ma, se è lecito fare un confronto fra il comportamento dell'anidride naftalica e quello della naftalina coll'acido solforico, qualche cosa se ne può intravedere. È noto che, trattando la naftalina con acido solforico, il gruppo solfonico entra di preferenza nella posizione β, quando si scalda a più alta temperatura e quando si usa un eccesso di acido solforico. Considerando inoltre che il solfossile nell'acido naftalmonosolfonico occupa pure la posizione β e precisamente la posizione 3, per l'acido naftaldisolfonico che si forma appunto ad alta temperatura e per azione di un eccesso di acido solforico, si potranno prendere in considerazione le due formule:





Di queste, però, la seconda, che è quella di un acido naftal-3-7-disolfonico, apparisce forse la più probabile se si continua a confrontare il comportamento dell'anidride naftalica e quello della naftalina coll'acido solforico. Quando, infatti, la naftalina si scalda con acido solforico per più ore a 180°, si forma quasi esclusivamente l'acido 3-7 naftalindisolfonico il quale è più

stabile dell'acido 3-6-naftalindisolfonico che si forma a temperatura più bassa [1].

Non rimanendomi dunque che la via sperimentale per decidere la questione, io feci vari tentativi per avere la diossinaftalina corrispondente: e a tale scopo distillai il sale di sodio e quello di bario di quest'acido naftaldisolfonico sia colla calce, sia colla calce sodata, sia colla barite: però ottenni sempre piccole quantità di un composto che per la sua facile alterabilità non ho potuto per ora identificare. E ultimamente mi sono occupato di trasformare, mediante la fusione con potassa, il sale di bario dell'acido naftaldisolfonico in acido diossinaftalico, coll'intenzione di sottoporlo poi alla distillazione con calce, sempre nell'intento di ottenere la diossinaftalina corrispondente. Ma dovendomi per ora assentare da questo laboratorio, sono costretto a interrompere queste ricerche che potranno essere argomento di una futura comunicazione.

Acido dibromonaftalsolfonico $C_{10}H_3\begin{cases}COOH\\COOH\\SO_3H\\Br_2\end{cases}$

In una Nota precedente [2] fu accennato alla formazione di un acido naftalico contenente bromo e zolfo. Ulteriori ricerche che io ho istituito su questo composto mi hanno dimostrato trattarsi di un acido dibromonaftalsolfonico. Per preparare quest'acido, ho sciolto gr. 20 di anidride naftalica in gr. 200 di acido solforico fumante ($d = 1,9$), ho scaldato a 70°-80° la soluzione posta in un pallone con refrigerante a ricadere, aggiungendovi a poco a poco nel corso di tre ore gr. 75 di bromo. Poi, per completare l'azione del bromo, ho scaldato prima per un'ora a 100° e poi gradatamente per 4 ore a bagno di paraffina fino a circa 200° (temper. del bagno) [3]. Dopo il raffreddamento ho gettato nell'acqua il prodotto della reazione: si è precipitata tosto una sostanza bianca-giallognola che ho raccolta sul filtro e lavata con acqua spremendola alla pompa. Siccome una parte non indifferente di essa resta disciolta, l'ho estratta dal filtrato, unito alle acque di lavaggio coll'etere acetico, come il miglior solvente che ho riscontrato a questo scopo. Distillato il solvente, ho unito il residuo alla porzione che si era precipitata, avendo constatato che aveva le stesse proprietà, compreso il punto di fusione. Il prodotto greggio così ottenuto l'ho fatto cristallizzare prima nell'acido nitrico concentrato commerciale e poi più volte nell'etere acetico e nella mescolanza di etere ed etere acetico, giungendo così a libe-

(1) Merz e Ebert, Berichte IX, 592.

(2) Francesconi e Bargellini, Gazz. Chim. Ital. XXXII (2), 73.

(3) Se invece dell'acido solforico fumante col 20-25 % di SO_3 si adopera acido solforico fumante contenente poca SO_3, oppure acido solforico concentrato del commercio, il prodotto principale della reazione è un acido bromonaftalico affatto privo di zolfo.

rarlo da piccole quantità di una sostanza rossa appiccicaticcia che insistentemente lo accompagna e che non mi era riuscito a toglier di mezzo neppure col carbone animale. Sono arrivato così ad ottenere aghi bianchi fusibili a 204°-205°. Questo prodotto si scioglie abbastanza bene nell'acqua calda: si scioglie facilmente nell'acido nitrico concentrato caldo e da esso cristallizza per raffreddamento.

È solubile nell'etere acetico, nell'acido acetico e nell'alcool etilico, metilico e amilico, poco nell'etere, nel benzene e nel solfuro di carbonio. Si scioglie facilmente a caldo nelle soluzioni diluite degli idrati e dei carbonati alcalini; anche nell'ammoniaca a caldo si scioglie dando luogo ad una soluzione gialla da cui per raffreddamento si depositano aghetti lunghi setacei giallognoli. È interessante notare che nessuna di queste soluzioni e neppure la soluzione nell'acido solforico concentrato sono fluorescenti.

Ho preparato il sale di bario di quest'acido dibromonaftalsolfonico, sciogliendolo a caldo nell'acqua di barite, eliminando con CO_2 l'eccesso di idrato di bario, portando a secco a b. m. la soluzione del sale formatosi e riprendendo il residuo con acqua calda: dalla soluzione concentrata e calda si è separato per raffreddamento il sale di bario in aghetti minutissimi bianchi: e dalle acque madri, dopo averle concentrate, se n'è depositata una nuova quantità cogli stessi caratteri. Questo sale è stato poi purificato per cristallizzazione nell'acqua calda: dopo averlo asciugato fra carta, fu mantenuto in un essiccatore fino a peso costante. Riscaldato, cominciò a 120°-130° a perdere l'acqua di cristallizzazione: sopra 200° divenne giallognolo e così si mantenne anche a 260°, temperatura alla quale raggiunse la costanza di peso. Ora, per vedere se tale ingiallimento fosse o no l'effetto di una profonda alterazione, lo sciolsi di nuovo nell'acqua calda e da essa cristallizzò in aghetti bianchi come prima, rimanendo le acque madri colorate in giallastro.

Sottoposto all'analisi dette i seguenti resultati:

	Trovato			Calcolato
	I	II	III	per $C_{24}H_6O_{14}Br_4S_2Ba_3 + 8H_2O$
H_2O %	9,45	—	—	9,87
Ba %	—	28,21	28,25	28,26

La soluzione di questo sale di bario con acetato di rame dà luogo ad un precipitato gelatinoso verde-azzurrognolo: con acetato di piombo a un precipitato bianco fioccoso: con nitrato d'argento a un precipitato bianco che annerisce alla luce.

Acidificando la soluzione del sale di bario con acido cloridrico ed estraendo coll'etere acetico, ho riottenuto l'acido dibromonaftalsolfonico fusibile a 204°-205° come quello da cui mi era partito. Faccio notare che passando per il sale di bario, la purificazione dell'acido mi riuscì più facile, perchè

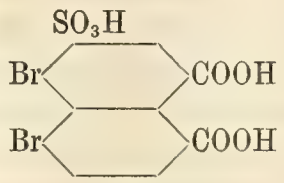
la sostanza appiccicaticcia rossa a cui ho accennato precedentemente resta tutta nelle acque madri del sale stesso quando si depura colla cristallizzazione nell'acqua.

L'acido dibromonaftalsolfonico, separato dal sale di bario come sopra ho detto, con una semplice cristallizzazione nell'etere acetico, raggiunse il punto di fusione 204°-205° e questo si mantenne costante anche dopo altre cristallizzazioni nello stesso solvente.

Sottoposto all'analisi il composto seccato a 100° fino a costanza di peso, ha fornito i seguenti risultati:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_6O_7Br_2S$
Br %	34,49	35,24
S %	7,16	7,05
C %	31,62	31,71
H %	1,48	1,32

Riguardo alla costituzione di quest'acido dibromonaftalsolfonico si può prendere in considerazione la formola



corrispondente al fatto sopra rammentato che per azione dell'acido solforico fumante sull'anidride naftalica, il solfossile entra in posizione 3, mentre il bromo, come Graebe e Guinsbourg hanno dimostrato per l'acido bromonaftalico [1], prende di preferenza la posizione para rispetto ad un carbossile.

Ho fatto vari tentativi per cercar di ottenere la triossinaftalina corrispondente o almeno un derivato di costituzione nota, ma non avendo per ora da essi ottenuto l'atteso resultato, mi riserbo di fare ulteriori ricerche su questo argomento.

[1] Graebe, loc. cit.

Chimica. — *Sull'ergosterina* [1]. Nota del dott. D. Ottolenghi, presentata dal Socio A. Menozzi.

Gli studî recenti di Ransom, di Noguchi e di altri [2] che hanno dimostrato come la colesterina abbia una funzione importante in alcuni fenomeni dell' immunità, rendono anche più interessante questa sostanza o, per dir meglio, il gruppo di sostanze che si comprendono sotto il nome di colesterine e che occupano già un posto notevole nella chimica fisiologica, e persuadono ad indagarne profondamente le proprietà chimiche e la diffusione e il significato negli organismi.

Le colesterine più completamente studiate finora appartengono agli animali oppure ai vegetali superiori; chè, quanto ai vegetali inferiori, che io sappia, non possediamo se non qualche notizia su una fitosterina isolata da Reinke e Rodewald [3] dall'*Aethalium septicum*, la quale per molte proprietà e per la costituzione chimica sarebbe essenzialmente simile all'ordinaria colesterina animale, e poi un lavoro abbastanzia ampio di Tanret [4] su un composto separato dalla segale cornuta, al quale egli ha dato il nome di *ergosterina*. Però, se questa fu ottenuta assoggettando il grasso della segale cornuta a quegli stessi trattamenti che servirebbero per estrarre le colesterine dai grassi in genere, e possa ad un esame superficiale venire giudicata, come fece Ludwig [5], una colesterina, effettivamente non sarebbe punto, secondo Tanret, un isomero vegetale della colesterina. Ora, il fatto che per l'appunto un vegetale inferiore, sebbene assai ricco di grasso, non conterrebbe una vera colesterina, mentre, da un lato, questa fu vista accompagnare di regola i

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica agraria della R. Scuola Superiore d'Agricoltura in Milano.

(2) Ransom (Deutsche med. Woch. 1901, pag. 194) ha dimostrato che la sostanza contenuta nei globuli rossi alla quale si lega la saponina per esplicare la sua azione emolitica è la colesterina; e inoltre, che, trattando opportunamente la saponina con colesterina, si può togliere alla prima il potere emolitico. Così pure H. Noguchi (Centralbl. f. Bakter. 1902, I Abth., Bd. 32, pag. 377), ha messo in evidenza le proprietà antiemolitiche di cui è dotata la colesterina verso l'agaricina e la tetanolisina. Più recentemente ancora P. Kyes e H. Sachs (Berlin. kl. Woch. 1903, pag. 59 e pag. 983) hanno rilevato che la colesterina è capace d'impedire l'emolisi dovuta al veleno del cobra, sia solo sia attivato con lecitina, e anche l'emolisi che si ottiene con lecitide preparato col veleno di cobra. Un'altra azione antiemolitica delle colesterina si manifesta, secondo questi stessi A. A., verso l'olio d'oliva.

(3) Citato da A. Bömer, Zeitsch. f. Unters. der Nahrungs und Genussmittel, 1898, pag. 21.

(4) Annales de Chimie et de Physique 1890, pag. 289 (v. anche 1879, pag. 498)

(5) Citato da Tanret.

grassi animali e vegetali, e d'altro lato, Reinke e Rodewald hanno trovato, come già si disse, in un altro fungo, una vera e propria colesterina, pareva degno di nuove ricerche, che, incoraggiato dal prof. Menozzi — al quale sono lieto di esprimere qui la mia gratitudine per i molti e preziosi consigli di cui mi fu largo anche nel corso di questo lavoro — ho intrapreso, avendone i risultati che saranno qui brevemente esposti.

Per l'isolamento dell'ergosterina dal grasso di segale cornuta — ottenuto estraendo gli sclerozî con etere di petrolio e scacciando poi, per distillazione, da questo estratto il solvente — mi sono valso del metodo suggerito da Bömer (1) per l'estrazione in genere delle colesterine, metodo che avevo avuto occasione di usare altre volte con vantaggio, e che in questo Laboratorio è seguito di regola per tale scopo, con ottimi risultati.

L'ergosterina greggia, preparata con tale metodo, venne da prima scolorata con carbone animale, poi depurata, fino a costanza del punto di fusione, ricristallizzandola più volte da miscele di alcool e etere. La depurazione riesce alquanto laboriosa per la presenza, accanto all'ergosterina, di un'altra sostanza non saponificabile, che ha press'a poco la stessa solubilità nell'alcool e nell'etere, che si presenta — allo stato di relativa purezza — costituita da cristallini minutissimi raccolti in piccoli fiocchi bianchi che aderiscono facilmente ai cristalli dell'ergosterina. Il punto di fusione di tale sostanza, allo stato di maggior purezza che mi fu possibile averla, è 60°-61° C.; ma la scarsa quantità che se ne raccolse anche da qualche kg. d'olio di segale cornuta, non mi permise di farne uno studio preciso. Per allontanarla completamente dalla ergosterina, dopo varî tentativi, trovai che il miglior modo è la levigazione: siccome i cristalli di ergosterina, nell'alcool e nelle miscele di alcool di etere, dopo agitazione si depongono rapidamente al fondo dei recipienti, mentre quell'altra sostanza vi resta sospesa per qualche tempo, si riesce, dopo non molto numerose successive levigazioni, ad ottenere per ultimo l'ergosterina completamente pura, cristallizzata in belle lamine lucenti e trasparenti. L'aspetto dei cristalli d'ergosterina varia però se la cristallizzazione, invece che dall'alcool e etere, è fatta dall'etere puro o dal cloroformio: in questi casi, essi si presentano come lunghi aghi sottili bianchi opachi.

I caratteri più salienti dell'ergosterina descritti da Tanret si possono riassumere così:

È una sostanza che cristallizza nel sistema monoclino, che fonde — nei tubetti capillari — a 150° C. colorandosi, e che contiene una molecola d'acqua di cristallizzazione, la quale viene ceduta in parte per l'essiccamento su H_2SO_4, ma completamente solo a 110°. A questa temperatura però, e

(1) Per la descrizione di questo metodo, v. A. Bömer, Zeitsch. f. Unters. der Nahrungs und Genussmittel 1898, pagg. 38-39.

già a 100, l'ergosterina si colora all'aria, onde per averla anidra conviene fonderla nel vuoto: disidratata in tal modo, riprende acqua, quando venga esposta all'aria, ma non nella quantità corrispondente ad una molecola d'acqua di cristallizzazione.

La sua composizione centesimale è

	Sostanza fusa nel vuoto		Sostanza scaldata all'aria a 110° e colorata	Sostanza lasciata in stufa a 100° fino a principio di colorazione		
C	84,60	85	84,64	83,5	83,34	83,74
H	11,06	11,20	11,25	11,2	11,01	11,30
O	4,34	3,80	4,11	5,3	5,65	4,96

di cui l'A. ricava la formola $C_{26} H_{40} O$, che contiene l' 84,78 % di C e il 10,86 % di H, mentre la formola più generalmente accettata per la colesterina è $C_{26} H_{44} O$.

L'ergosterina è levogira: dalle osservazioni fatte in proposito, l'A. fornisce i seguenti dati:

$$P = 1 \text{ gr.} \qquad V = 30{,}5 \text{ cm}^3 \text{ di soluzione cloroformica}$$

$$\alpha = -7^\circ{,}5$$

da cui ricava:

$$[\alpha]_D = -114^\circ.$$

È un alcool monovalente: l'A. ne ha studiato gli esteri acetico, formico, butirrico, dai quali, col riscaldamento in soluzione alcalina in tubo chiuso per 50 ore, ha potuto ripristinare l'ergosterina con le proprietà primitive.

Riguardo alle reazioni, l'A., dopo aver notato che l'ergosterina col cloruro ferrico e HCl (reazione di Schiff) si comporta come la colesterina, rileva quanto segue:

L' $H_2 SO_4$ colora in bruno le colesterine, sciogliendole incompletamente: agitando la soluzione solforica con cloroformio, questo si colora in giallo e, versato in una capsula, vira al giallo rosso e poi al rosso viola. Invece l'ergosterina, trattata con $H_2 SO_4$ vi si scioglie completamente dando colorazione rosso ranciata: agitando poi l' $H_2 SO_4$ con cloroformio, questo resta scolorato. Se però si lascia la soluzione solforica qualche tempo a sè, l'assorbimento d'umidità la fa virare al rosso-ciliegia e poi al viola: e lo stesso si ottiene aggiungendo acqua a piccole porzioni, in modo da non scaldare che pochissimo. Se a questo punto si agita la soluzione solforica con cloroformio, questo si colora in bleu e tanto più intensamente quanto più diluito era l'acido [1].

[1] L'A. a questo punto aggiunge che la colorazione che si ottiene è assai più debole di quella che si ha nelle stesse condizioni della colesterina. Ora ciò non è esatto, perchè, col trattamento descritto, la colesterina — per es. quella dell'uovo — dà solo una colorazione molto pallida verde-bluastra.

D'altra parte l'HNO_3, mentre scioglie la colesterina colorandosi in giallo e poi intorbidandosi, scioglie invece l'ergosterina dando un liquido rosso-bruno, che non s'intorbida, e sviluppando una notevole quantità di vapori nitrosi.

Per questa reazione, per il comportamento con l'acido solforico e il cloroformio, per il potere rotatorio specifico e per i risultati dell'analisi elementare, l'ergosterina dunque si differenzierebbe tanto dalle colesterine che Tanret si ritiene autorizzato a supporre che essa sia un nuovo principio immediato.

La sostanza separata da me dalla segala cornuta è evidentemente identica a quella studiata da Tanret, poichè fonde a 150° C., è levogira, cristallizza — secondo l'osservazione gentilmente fatta dal prof. Artini — nel sistema monoclino, si colora fortemente se scaldata all'aria sopra ai 100° C., e dà coll' H_2SO_4 e coll' HNO_3 reazioni in tutto simili a quelle descritte da Tanret. I risultati delle altre osservazioni però non s'accordano con i dati raccolti da questo A. e conducono, almeno per ora, a conclusione differente da quella che egli ha accettata.

Una prima serie di ricerche venne fatta per determinare l'acqua di cristallizzazione, con questo esito:

1. Ergosterina cristallizzata da miscela di $^2/_3$ d'alcool a 95° e $^1/_3$ di etere: gr. 0,5776 di sostanza scaldati a 60°-70° perdono gr. 0,0260 = 4,50 %, scaldati successivamente a 110°-115° perdono ancora gr. 0,0010, ossia in tutto 4,67 %.
2. Ergosterina cristallizzata da miscela di $^2/_3$ alcool a 95° e $^1/_3$ etere: gr. 0,3512 di sostanza scaldati a 110° perdono gr. 0,0183 = 5,15 %.
3. Ergosterina cristallizzata dall'alcool a 95°: gr. 0,5549 di sostanza scaldati a 75°-80° perdono gr. 0,0225 = 4,05 %, scaldati successivamente a 110°-115° perdono ancora gr. 0,0073, ossia in tutto 5,37 %.
4. Ergosterina cristallizzata dall'alcool a 95°: gr. 0,2090 di sostanza scaldati a 70°-75° perdono gr. 0,0086 = 4,11 %, scaldati successivamente a 110°-112° perdono ancora gr. 0,0029, ossia in tutto 5,50 %.

Per determinare l'acqua di cristallizzazione fu anche tentato il semplice riscaldamento intorno ai 70°, perchè da precedenti ricerche del prof. Menozzi [1] risulta che a tale temperatura si può ottenere la colesterina anidra: ma l'ergosterina, come si vede, non abbandona tutta l'acqua che contiene, che a 110°. Il riscaldamento ad una temperatura superiore ai 110° e anche a quella di fusione non dà luogo ad ulteriore perdita di peso.

Siccome poi l'ergosterina scaldata all'aria si colora in bruno — il che indica con tutta probabilità una più o meno profonda decomposizione — le determinazioni dell'acqua di cristallizzazione vennero fatte ponendo la so-

[1] Rendic. Acc. Lincei, Classe sc. fis., 1° sem. 1903, fasc. 4°.

stanza in anitra di Liebig (che era in connessione con un tubo a $CaCl_2$ il quale serviva di controllo), percorsa da corrente di CO_2 secca (prove n. 1 e 4) oppure in tubo di vetro in cui si faceva il vuoto. Ma, tanto in un modo quanto nell'altro, non mi riuscì ad impedire che i cristalli, sopra ai 100°, ingiallissero alquanto, sebbene così debolmente che l' ingiallimento era riconoscibile solo ammassandone molti sopra una superficie perfettamente bianca.

I risultati ottenuti — non tenendo conto dell'esperienza n° 1 in cui i cristalli, per averli più rapidamente asciutti, furono tenuti prima per un paio d'ore a 35°-40° e possono quindi aver perduto precedentemente un po' d'acqua di cristallizzazione — sono sufficientemente concordanti e danno una percentuale di acqua di cristallizzazione discretamente superiore a quella che l'ergosterina dovrebbe avere (4,66 %), qualora fosse esatta la formola di Tanret, $C_{26}H_{40}O . H_2O$. Ora, a parte il dubbio che il maggior contenuto d'acqua riscontrato da me sia da ascriversi ad acqua interposta — dubbio che pare debba escludersi, perchè i cristalli usati per queste determinazioni erano tenuti prima ben distesi su strati di carta bibula alla temperatura di 16°-17° fino a costanza di peso — si potrebbe pensare che, siccome nelle mie prove, come già dissi, l'ergosterina a 110° ingialliva alquanto, l'osservata diminuzione di peso a 110° sia dipesa in parte dalla perdita d'acqua di cristallizzazione e in parte da cessione di acqua di costituzione. Contro a questa ipotesi però sta il fatto che, nelle esperienze 2 e 4 (e in quest'ultima dopo un primo riscaldamento a 70°-75°), avendo scaldato l'ergosterina fino a costanza di peso a 95°-99°, prima di portarla definitivamente a 110°, potei notare che a quella temperatura i cristalli non presentavano nessun segno d' ingiallimento ed avevano nondimeno subìto una perdita complessiva di peso, rispettivamente, di 5,09 e 5,11 %, la quale se era un po' inferiore a quella a cui si giunge col riscaldamento a 110°, era però sempre discretamente superiore a quell'altra che si sarebbe dovuto avere per un composto della formola $C_{26}H_{40}O . H_2O$.

L'analisi dell'ergosterina venne fatta su una porzione che era stata prima seccata a 110°, con questi risultati:

1. Gr. 0,2991 di sostanza diedero gr. 0,9135 di CO_2 e gr. 0,2988 di H_2O
2. » 0,1118 » » » 0,3407 » » 0,1163 »

da cui si ricava la composizione centesimale

	I	II
C	83,28	83,09
H	11,09	11,55

Come si vede, i dati delle mie analisi assegnano all'ergosterina una percentuale di C notevolmente inferiore a quella indicata da Tanret e non accordantesi affatto con la formola da lui proposta. Da questi stessi dati, se

si voglia in base alle proprietà dell'ergosterina — che, per alcuni riguardi, sono corrispondenti a quelle della colesterina — ritenere che essa appartenga allo stesso gruppo di composti di quest'ultima e rientri quindi nella formola generale $C_n H_{2n-8} O$, si sarebbe condotti a concludere che l'ergosterina possa essere un omologo inferiore dell'ordinaria colesterina, con 25 o meno atomi di C. Per decidere questo punto di singolare interesse, parve che qualche buon criterio si potesse desumere dalla determinazione del peso molecolare dell'ergosterina. Ma le numerose prove fatte con questo intento, valendomi sia del metodo crioscopico sia dell'ebulliscopico, non hanno dato in nessun caso dei valori concordanti, nemmeno in una stessa serie di determinazioni, probabilmente perchè, come già dissi, non si riesce a togliere l'acqua di cristallizzazione all'ergosterina, senza alterarla, sia pure in scarsa misura.

Pensai quindi che una buona soluzione del problema si potesse avere ricorrendo, per questa ricerca, a qualche derivato dell'ergosterina che si raccogliesse già per sè anidro, e scelsi per ciò l'estere acetico, il quale, a detta di Tanret e anche in base ad apposite ricerche fatte da me, cristallizza appunto anidro.

Questo estere fu ottenuto scaldando su bagno-maria per 5-6 ore l'ergosterina con leggiero eccesso di anidride acetica, evaporando poi l'anidride acetica rimasta libera, sciogliendo il residuo in alcool assoluto, decolorando con un po' di carbone animale, e cristallizzando più volte da alcool assoluto fino a costanza del punto di fusione. Ebbi così un prodotto che cristallizzava in lamine sottilissime trasparenti, le quali, ammassate, avevano riflessi metallici e fondevano — appunto come l'estere acetico preparato da Tanret — a 165° C., nei tubetti capillari. Una porzione di questo estere fu, dopo allontanata completamente ogni traccia di alcool e di umidità, adoperata per la crioscopia, usando come solvente il benzolo. Chiamando P il peso del solvente, p il peso della sostanza, Δ l'abbassamento riscontrato e m il peso melecolare corrispondente, si ebbe

$$P = \text{gr. } 16{,}087$$

$p_1 = \text{gr. } 0{,}0443$	$\Delta_1 = 0°{,}037$	$m_1 = 379{,}7$
$p_2 = \text{»} \ 0{,}0935$	$\Delta_2 = 0°{,}077$	$m_2 = 385{,}1$
$p_3 = \text{»} \ 0{,}1733$	$\Delta_3 = 0°{,}142$	$m_3 = 387.$

In base a questi valori, tra loro ben concordanti, assumendo 387 come peso molecolare dell'estere, si avrebbe come peso molecolare dell'ergosterina 345. Ora, prendendo $C_4 H_{2n-8} O$ quale formola generale del gruppo della colesterina, i due composti che per il peso molecolare si avvicinano di più al calcolato sarebbero

$C_{24} H_{40} O$ (peso molecolare = 344)
$C_{25} H_{42} O$ (peso molecolare = 358)

con la composizione centesimale

per $C_{24}H_{40}O$ $\begin{cases} C & 82,72 \\ H & 11,62 \end{cases}$ e per $C_{25}H_{42}O$ $\begin{cases} C & 83,80 \\ H & 11,73 \end{cases}$

Se si suppone poi che questi due composti cristallizzino con una molecola d'acqua, si avrebbe per $C_{24}H_{40}O + H_2O$ il 4,97 % d'acqua e per $C_{25}H_{42}O + H_2O$ il 4,78 % d'acqua. Tutti i quali valori sono abbastanza vicini a quelli determinati da me per l'ergosterina, sì che, almeno per ora, pare giustificata l'ipotesi che a tale sostanza convenga una delle due formole $C_{24}H_{40}O$ — $C_{25}H_{42}O$ e forse piuttosto la prima. Questa conclusione, per cui l'ergosterina verrebbe caratterizzata come un omologo inferiore della colesterina, se esatta, avrebbe indubbiamente qualche importanza, onde meriterà di essere controllata con lo studio di altri derivati dell'ergosterina stessa.

Riguardo al potere rotatorio specifico, furono fatte due osservazioni sufficientemente concordanti fra loro, ma differenti da quella riportata da Tanret.

1. gr. 1,0865 di sostanza sciolti in cm³ 50 di cloroformio ed esaminati con tubo di due decimetri alla temperatura di 13°, hanno dato una rotazione di — 3°,47′. Ciò dà per potere rotatorio specifico

$$[\alpha]_D^{13^\circ} = -87^\circ$$

2. gr. 0,3489 di sostanza sciolti in 25 cm³ di cloroformio ed esaminati con tubo di 2 decimetri alla temperatura di 13°, hanno dato una rotazione di — 2°,30°.

Da ciò si ricava

$$[\alpha]_D^{15^\circ} = -89^\circ,5$$

Infine, quanto alle reazioni qualitative dell'ergosterina, oltre a quelle descritte da Tanret — e su di esse salvo, come dirò in seguito, per ciò che riguarda il comportamento con HNO_3 non v'è nulla da osservare, — ho esperimentato quelle altre che mano mano vennero proposte come caratteristiche della colesterina, e ne accennerò brevemente i risultati.

1. Se ad una soluzione concentrata di ergosterina in cloroformio si aggiunge l'egual volume di H_2SO_4 concentrato (reazione di Salkowski [1]), e poi si agita la miscela, questa dopo qualche tempo si divide in uno strato superiore, costituito dal cloroformio, tinto in giallo chiaro con un accenno al rosso, e in uno strato inferiore intensamente colorato in rosso bruno con fluorescenza verde. Nelle stesse condizioni, la colesterina dà invece colorazione rosso sangue del cloroformio, e, delle filosterine, alcune si comportano come la colesterina, altre danno colorazione rosso-bluastra, altre ancora, violetta.

[1] Rif. in Zeitsch. f. analyt. Chemie, 1872, Bd. 11, pag. 443.

2. Se alla soluzione cloroformica di ergosterina si aggiunge mezzo volume di H_2SO_4 concentrato, dopo agitazione il cloroformio si tinge in rosso chiaro, l' H_2SO_4 in rosso vinoso; e aggiungendo allora due goccie di anidride acetica il cloroformio vira al rosso violaceo (reazione di Denigès (1)). La colesterina invece, dopo l'aggiunta dell'anidride acetica, impartisce al cloroformio una tinta rosso carminio, e all' H_2SO_4, rosso sangue.

3. Aggiungendo ad una soluzione di ergosterina in anidride acetica dell' H_2SO_4 diluito a goccie, il liquido si colora da prima in rosso e poi rapidamente in viola e finalmente in verde (reazione di Liebermann (2)); e lo stesso risultato si ottiene con la colesterina.

4. Se ad una soluzione d'ergosterina in anidride acetica si aggiunge un eccesso di cloruro d'acetile e un frammento di cloruro di zinco, il liquido si colora subito in rosa, poi in verde chiaro e infine in giallo bruno con fluorescenza giallo-verde. Scaldando all' ebullizione, il passaggio al giallo-bruno è immediato (reazione di Tschugaew (3)). La colesterina invece a freddo non reagisce; e a caldo dà colorazione simile all'eosina.

5. Se ad una soluzione di ergosterina nell'alcool assoluto si aggiungono alcune goccie di soluzione di δ- metilfurfurolo e l'egual volume di H_2SO_4 concentrato, al piano di separazione dei due liquidi si forma un anello rosso lampone. Se si agita la miscela, raffreddandola sotto una corrente d'acqua, essa si colora tutta in rosso lampone ed esaminata allo spettroscopio, presenta una marcata banda d'assorbimento nel verde-blu (reazione di Neuberg e Rauchwerger (4)). Questa reazione è perfettamente identica a quella che danno le colesterine e le filosterine.

6. Aggiungendo a 10 goccie di soluzione d'acido tricloroacetico (9 parti di acido e 1 parte di acqua) circa 1 mgr. d'ergosterina, il liquido — precisamente come quando si opera con la colesterina — si colora dopo un'ora in violetto chiaro, dopo 12 ore in rosso violetto intenso. Se invece la miscela si porta all'ebullizione, si ha subito colorazione rossa, dopo $^1/_4$ d'ora colore rosso lampone, dopo 12 ore turchino violaceo, dopo 24 ore turchino colorazione non varia per (reazione di Kirschsohn (5)).

7. Una traccia di ergosterina — allo stesso modo che la colesterina — inumidita sulla lamina di platino con una goccia di HNO_3 ed evaporata, lascia una macchia gialla che, trattata con NH_3, diventa rosso aranciato: la l'aggiunta successiva di NaOH o di KOH solidi (6).

(1) Rif. in Jahresb. ü. Fortschr. d. Thierchemie, Bd. 33, pag. 88.

(2) Rif. da König, Chemie d. menschl. Nahrungs und Genussmittel, 1904, Bd. 2, pag. 106.

(3) Rif. da König, Chemie d. menschl. Nahrungs und Genussmittel, 1004, Bd. 2, pag. 105.

(4) Sonder-Abdr. aus: Salkowski, Festschrift.

(5) Rif. Chem. Centralbl., 1902, pag. 479.

(6) Cfr. König, l. cit., pag. 105.

Delle varie reazioni citate le sole in cui l'ergosterina si comporti come la colesterina, sono quelle di Schiff, (pag. 3) di Liebermann, di Kirschsohn, di Neuberg e Rauchwerger, e la reazione su lamina di platino con HNO_3 e NH_3. Riguardo alle altre, è da notare solamente che il comportamento con HNO_3 ricordato da Tanret e descritto a pag. 3, non pare debba ritenersi esclusivo della ergosterina, poichè alcune colesterine esaminate per ciò da me (colesterina dell'uovo, fitosterina dell'olio di noci, fitosterina dei semi di popone) sciogliendosi nell' HNO_3, e per questo occorre scaldare alquanto, tingono in giallo l'acido e svolgono vapori nitrosi; e inoltre perchè la soluzione nitrica della fitosterina del popone lasciata a sè, non intorbida come fanno la colesterina dell'uovo e la fitosterina delle noci, ma resta perfettamente limpida come, nelle stesse condizioni, la soluzione nitrica d'ergosterina. Onde, nel modo di agire con HNO_3, questa sostanza manifesta di fronte alle colesterine ordinarie, tenendo conto anche del fatto che essa dà già a freddo sciogliendosi in HNO_3 vapori nitrosi, forse più una diversa intensità di reazione, che non una differenza sostanziale. Così pure, nella reazione di Tschugaev, la fitosterina dell'olio di noci a freddo non reagisce, ma a caldo dà prima colorazione rosea, poi giallo ranciato e infine giallo bruno, appunto come fa, ma già a freddo, l'ergosterina.

Mineralogia. — *Datolite di Buffaure* (Val di Fassa) [1]. Nota di E. Tacconi, presentata dal Socio G. Strüver.

Col fondo, del quale il compianto dott. Carlo Riva dotò annualmente il Gabinetto di Mineralogia della R. Università di Pavia, venne nell'agosto di questo anno compiuta dai professori Brugnatelli e Taramelli, da me e da alcuni studenti, una gita nella classica regione dei Monzoni in Val di Fassa.

La gita, oltre che riuscire assai istruttiva, specialmente per gli studenti, ebbe l'importante risultato di farci conoscere un nuovo ed interessante giacimento di minerali nel gruppo di Buffaure. Il principale minerale, sia per l'abbondanza come per i cristalli ben sviluppati è la *datolite*. Purtroppo la ristrettezza del tempo non ci permise di esaminare dettagliatamente il giacimento sia mineralogicamente che dal lato geologico; spero di poter far ciò nel prossimo anno, se mi sarà possibile, come è mio vivo desiderio, di ritornare in quella regione; ma intanto non credo inutile accennarne la scoperta ed esporre le osservazioni che, specialmente sulla datolite, ho potuto istituire, poichè non mi pare che finora nella lunga lista dei mi-

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Mineralogia dell'Università di Pavia.

nerali di Monzoni e delle località circostanti sia compreso anche questo minerale (1).

Il giacimento si trova al contatto tra la massa di porfiriti e melafiri ed i calcari triasici, sul versante ovest del Monte Jumela (2), in condizioni quindi pressochè analoghe a quelle del non molto lontano giacimento di Seisser Alp, il che fa sperare che anche questo di Buffaure possa essere mineralogicamente altrettanto interessante. La datolite è accompagnata da *calcite* di color bianco o leggermente azzurrognolo; da *prehuite* in croste

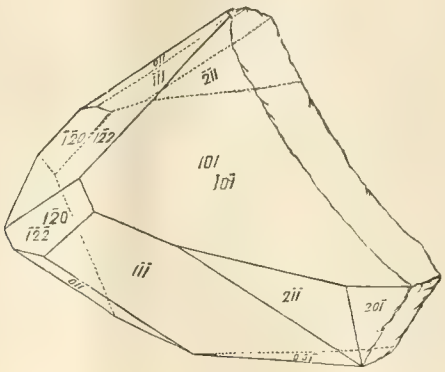


Fig. 1.

ed in concrezioni botrioidali costituite da cristalli mal conformati ed a facce curve, incolori o di color verdognolo, sulle quali spesso si trova impiantata la datolite; più frequentemente però questa è immersa iu prodotti cloritici di color verdognolo, tanto che riesce malagevole lo staccare dei cristalli interi, data anche la loro estrema fragilità.

I cristalli sono affatto incolori, con quella particolare lucentezza, così caratteristica della datolite; le facce sono piane e splendenti, di solito però quelle più sviluppate sono piuttosto appannate. I cristalli hanno dimensioni variabili, da mezzo millimetro fino a quasi un centimetro; i meglio conformati però e che più si prestano ad uno studio cristallografico sono i più piccoli. Dalle numerose misure goniometriche compiute su parecchi cristalli, potei constatare la presenza delle seguenti forme: {120} {001} {011} {101} {201} {122} {$\bar{1}$11} {$\bar{2}$11}; in generale le immagini ottenute al goniometro non

(1) Per assicurarmi che la datolite di Buffaure non è ancora nota ho esaminato oltre che i principali trattati come l'Hintze, il *Lexikon* di Zepharowic, l'opera di Liebener e Vorhauser, anche la numerosissima bibliografia sui minerali di Val di Fassa, come i lavori di Von Rath, Dölter, Cathrein, Bücking, Herwig, Jannasch, Vogel, Weinschenk, Tschermak, Schneider, Becke, ecc.

(2) Vedi la carta geologica annessa al lavoro di Maria M. Ogilvie Gordon: *The geological Structure of Monzoni and Fassa.* Edimburgo, 1902-03.

sono molto nitide, spesso sfumate e qualche volta anche multiple, per cui non ho creduto opportuno di calcolare le costanti cristallografiche in base alle misure eseguite. Nella tabella seguente riporto i principali angoli misurati, messi in confronto con i corrispondenti calcolati colle costanti di Rammelsberg:

	N.	Limiti	Media	Calcolato
(120)-($\bar{1}$20)	5	76° 23′ — 76° 47′	76° 33′	76° 38′
($\bar{1}$20)-(122)	4	81 26 — 81 39	81 33	81 42
(120)-(122)	3	51 13 — 51 22	51 16	50 59
($\bar{1}\bar{2}$0)-(0$\bar{1}$1)	5	64 36 — 65 10	64 52	65 5
($\bar{1}\bar{2}$0)-($\bar{2}$11)		—	41 29	41 27
(00$\bar{1}$)-(11$\bar{1}$)	2	49 58 — 50 —	49 59	49 57
(00$\bar{1}$)-(21$\bar{1}$)		—	64 50	64 41
(00$\bar{1}$)-(201)		—	116 35	116 38
(00$\bar{1}$)-($\bar{1}$0$\bar{1}$)	4	45 4 — 45 18	45 11	45 7
(00$\bar{1}$)-(01$\bar{1}$)	3	32 23 — 32 30	32 28	32 23
(00$\bar{1}$)-($\bar{1}\bar{2}\bar{2}$)		—	38 49	38 55
(011)-(122)	5	22 37 — 22 50	22 44	22 55
(01$\bar{1}$)-(11$\bar{1}$)	5	40 6 — 40 16	40 13	40 28
(101)-(1$\bar{2}$2)	6	34 16 — 34 55	34 31	34 23
(101)-(1$\bar{1}\bar{1}$)	2	89 30 — 89 47	89 38	89 52
(21$\bar{1}$)-(11$\bar{1}$)	7	18 52 — 19 25	19 12	19 4
(2$\bar{1}\bar{1}$)-($\bar{1}\bar{2}\bar{2}$)	3	82 17 — 82 20	82 28	82 11

Non si ha una ricchezza di forme come si osserva nella datolite di altri giacimenti, quali quello di Seisser Alp, di Serra dei Zanchetti, di Casarza, ecc., però è probabile che raccogliendo nuovo materiale, che meglio si presti allo studio cristallografico, si possano aggiungere altre forme a quelle da me trovate.

Dall'esame di moltissimi cristalli, mi risultò che questi hanno due abiti perfettamente distinti coi quali si presentano costantemente. Tali modi di presentarsi differiscono abbastanza notevolmente dall'abito della datolite delle altre località, come appare dagli annessi disegni, coi quali ho cercato di riprodurre il meglio che mi sia stato possibile l'aspetto preciso presentato dai due tipi di cristalli, non essendo possibile di riprodurre, con disegni di cristalli ridotti modello, l'abito caratteristico della datolite di Buffaure.

Nei cristalli del I tipo, tabulari e talvolta ridotti a sottilissime laminette secondo la }101{, hanno uno sviluppo preponderante le due facce di questa forma, alle quali seguono le facce (1$\bar{2}$2) e (1$\bar{1}\bar{1}$), mentre sono subordinate tutte le altre. I cristalli del II tipo hanno abito prismatico per uno

sviluppo notevole delle facce (101) ($\bar{1}0\bar{1}$) ($\bar{1}\bar{1}1$) e ($11\bar{1}$) e sono costantemente impiantati secondo l'asse di questa zona.

Col liquido di Thoulet ho determinato il peso specifico che risultò di 2,993 a 14°.

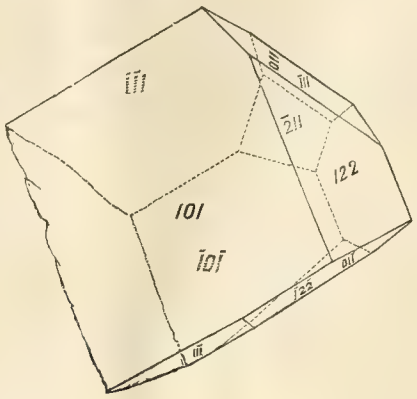


Fig. 2.

L'analisi chimica, eseguita coi soliti metodi, diede i seguenti risultati, che concordano con quelli ottenuti da altri autori sulla datolite di altre località:

SiO_2	35,98
CaO	36,35
H_2O	5,84
B_2O_3	[21,83]

Il boro venne dosato per differenza, dopo essermi assicurato che nel minerale non erano contenute altre basi oltre quelle dosate.

Fisiologia. — *Ricerche sulla respirazione dei pesci* (1). Nota del dott. G. van Rynberk (2), presentata dal Socio L. Luciani.

Meccanismo e riflessi respiratorii.

A. *Scilli.* Chi osserva un pescecane, tranquillamente appoggiato sul fondo d'un bacino d'acquario, può notare in rapporto ai movimenti respiraratorii tre fatti distinti. Innanzi tutto si vede il regolare e ritmico aprirsi e chiudersi della bocca, poi contemporaneo a questi movimenti, il regolare e ritmico aprirsi ed otturarsi, per l'occlusione esercitata da una vela membranosa, dei due sfiatatoi. Finalmente si osserva il regolare e ritmico aprirsi

(1) Una I^a nota comparve in questi Rendiconti, vol. XIV, 2° sem. fasc. 9 ed una II^a, Ivi, fasc. 10, 1905.

(2) Dall'Istituto di Fisiologia della R. Università di Roma. Lavoro eseguito nell'estate 1905, nella sezione di Fisiologia della Stazione Zoologica di Napoli.

e chiudersi delle fessure branchiali esterne, che in numero di cinque si hanno ai due lati del capo. Le fasi d'apertura e chiusura della bocca e degli sfiatatoi sono sincrone; invece le fessure branchiali tendono a chiudersi quando la bocca e gli sfiatatoi si aprono. Da questo sommario esame apparisce già che l'inspirazione si effettua negli Scilli prevalentemente per opera della bocca e degli sfiatatoi, l'espirazione invece per le branchie. Questa osservazione si può completare ricorrendo ad un artifizio semplicissimo. Mediante una pipetta di vetro a punta sottile immersa nell'acqua, si faccia scorrere un poco d'acqua di mare colorata, alternativamente davanti alle diverse aperture ora enumerate. A quest' uopo può servire una sospensione d' inchiostro di China, che ha il vantaggio d'essere assai bene visibile, ma lo svantaggio di provocare di leggieri delle reazioni espulsive dell'acqua da parte degli animali; oppure una diluzione p. es. di bleu di metilene, che non ha questo svantaggio, ma che si vede molto meno bene. Facendo dunque scorrere lentamente una nubecola d'acqua colorata davanti alla bocca d'uno *Scillio*, si vede che ad ogni atto d'apertura di essa, un'ampia ondata d'acqua penetra nella cavità orale, mentre ad ogni atto di chiusura ha luogo una lieve ondata di ritorno. Non credo però che abbia luogo un vero riflusso dell'acqua già entrata nella cavità orale: introducendo acqua colorata dagli sfiatatoi non ho mai visto riuscirne dalla bocca. L' identica osservazione vale per gli sfiatatoi stessi: ad ogni apertura l'acqua precipita in essi, mentre ad ogni atto di chiusura si ha un lieve movimento retrogado, ma senza vera fuoruscita d'acqua dalla cavità orale. Davanti alle fessure branchiali ha luogo il fenomeno opposto: ad ogni apertura ne esce un'ondata d'acqua, che spazza via la nubecola di colore; ad ogni atto di chiusura si ha un lieve movimento dell'acqua verso di esse, ma non ha luogo una vera penetrazione dell'acqua nell'interno della cavità respiratoria. La via tenuta dall' acqua durante la rivoluzione respiratoria nella circolazione orale e branchiale, si studia facilmente collo stesso metodo. Schönlein e Willem hanno emesso l'opinione, e Bethe sembra annuire, che gli Scilli bensì aprono e chiudono la bocca insieme agli sfiatatoi, ma che l'acqua così introdotta non penetra nello spazio faringeo posteriore. Fatto sta che l'acqua colorata entrata per la bocca, riesce per le fessure branchiali.

Fin qui ho descritto i movimenti respiratorii in condizioni normali. Ora sono da ricordarsi alcuni fenomeni che si ossservano soltanto incidentalmente. Ho già detto che le sospensioni d'inchiostro di China provocano negli animali delle reazioni espulsive dell' acqua. Queste reazioni espulsive, meglio che colle sospensioni, si studiano cogli stimoli meccanici, dai quali si impara quanto segue. Ogni ordine di aperture della cavità orale e branchiale: la bocca, gli sfiatatoi e le fessure branchiali esterne, ha il suo riflesso difensivo d'espulsione d'acqua. Questo riflesso espulsivo si compie per ogni ordine di aperture mediante la chiusura di tutte le altre aperture, e la violenta emis-

sione dell'acqua per l'apertura stimolata. Introducendo p. es. una bacchettina per uno sfiatatoio si osserva l'immediata e contemporanea chiusura della bocca e delle fessure branchiali mentre un violento getto d'acqua esce dagli sfiatatoi. Per quanto riguarda lo stimolo efficace per ottenere il riflusso, ho visto che per ottenere l'espulsione dagli sfiatatoi, bastano lievissimi contatti

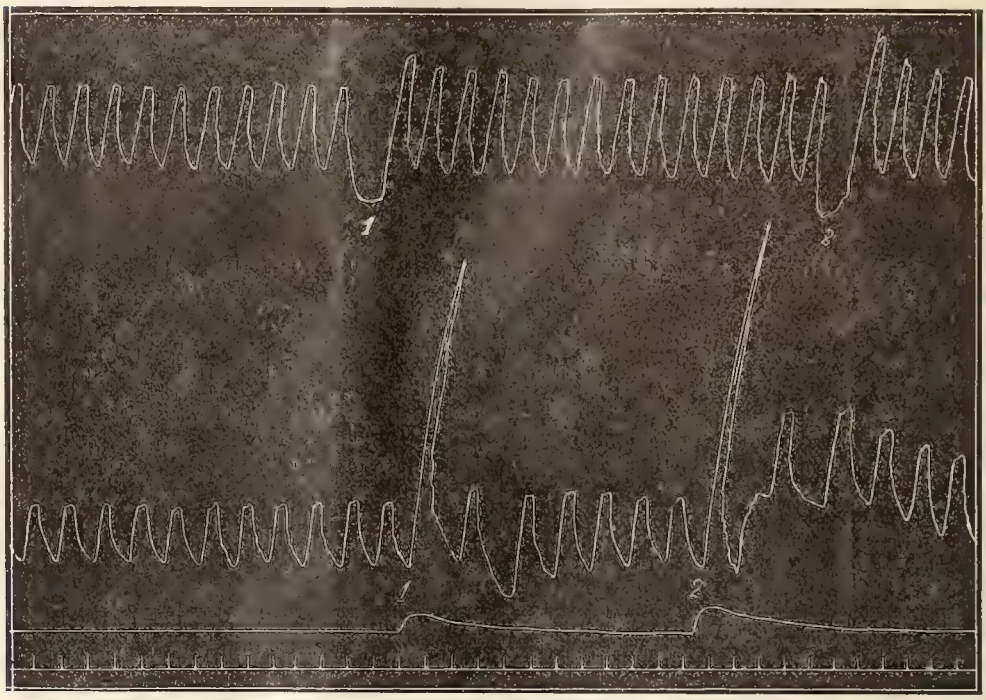


Fig. 1. — Riga 1ª, stimolazione meccanica della coda; riga 2ª, dell'opercolo.

meccanici di essi e del loro orlo esterno. Per ottenere l'espulsione dalle fissure branchiali bastano non solo lievissimi contatti meccanici sulla mucosa delle fessure stesse, ma anche della cute degli opercoli e della cute immediatamente circostante. Per ottenere l'espulsione dell'acqua dalla bocca non bastano dei contatti tanto lievi, ma uno stimolo meccanico modicamente intenso, e soprattutto l'introduzione d'un po' d'acqua contenente qualche sostanza poco gradita, la provocano sempre, fatto anche questo che prova quale importanza abbia per i riflessi, la natura qualitativa dello stimolo. Quasi costantemente si ottiene anche l'espulsione dell'acqua per la bocca, quando si stimola lievemente l'apertura nasale. Questi violenti atti espulsivi sono per lo più accompagnati dalla chiusura delle palpebre, ma dei fenomeni relativi al riflesso orbicolare riferirò in apposita Nota.

Stabilite così le generalità del meccanismo della respirazione, passai allo studio più particolareggiato del ritmo respiratorio mediante il metodo grafico. A quest'uopo mi servii di due apparecchi. L'uno constava d'un tubicino di vetro introdotto in uno sfiatatoio d'uno *Scyllium catulus* immobilizzato sott'acqua. Il tubo di vetro, mediante un tubicino di gomma era in comunicazione con un piccolo tamburo di Marey, munito di leva scrivente. Il tamburo di Marey

ed il tubo di gomma erano riempiti d'acqua di mare. In tal modo si potevano segnare sul cilindro affumicato, le variazioni della pressione nella cavità orale. L'altro apparecchio constava d'una semplice leva scrivente munita d'una carrucola alla quale era fissata un filo di seta attaccato ad esso dall'uno dei capi, e dall'altro ad un uncino infisso nell'apice della mascella inferiore dello stesso Scillio. In tal maniera si trascrivevano direttamente i movimenti d'apertura e chiusura della bocca. Il più difficile in questi sperimenti era di rendere gli animali veramente immobili, specialmente in quanto alla testa, senza dan-

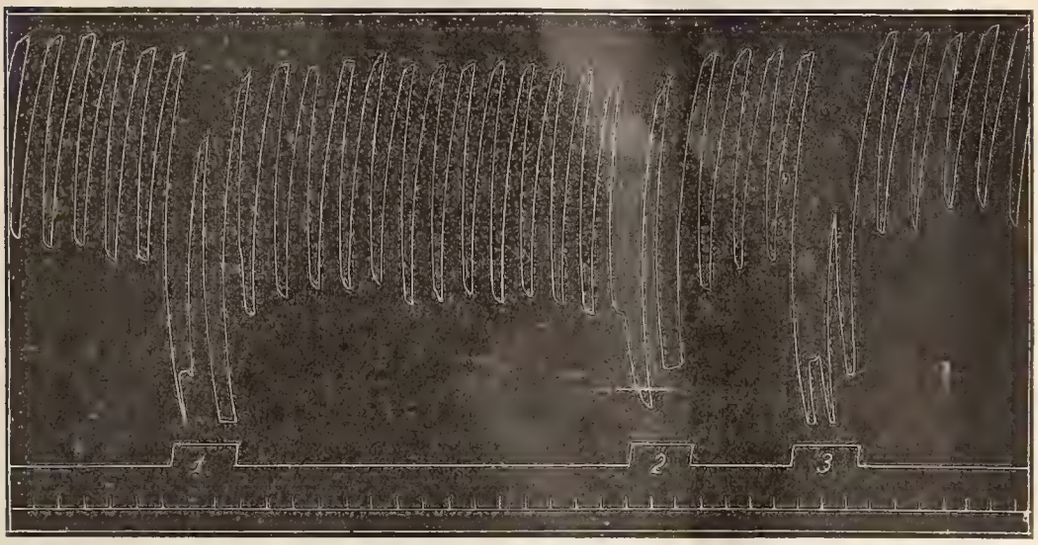


Fig. 2. — N. 1, 2, 3, stimolazione elettrica della coda.

neggiarli. È utile ricordare che non si devono fissare gli Scilli in modo che la testa ed il tronco si trovino in una linea retta: normalmente essi stanno sul fondo sempre colla testa innalzata ad angolo sul tronco, appoggiati sulle pinne toraciche. Di ciò bisogna tener conto, chè fissati forzosamente in posizione diversa, gli animali soffrono e respirano male. Io procedeva così: legava con cordicelle il tronco e la coda degli animali addossati, col ventre ad una tavoletta, solidamente fissata sott'acqua. Poi fissava la testa stringendo con una forte tenaglia di legno a punte smusse, la punta anteriore del capo (il rostro). In tal modo, tanto il corpo quanto la testa erano immobilizzati, quasi completamente e gli animali di solito dopo alcun tempo non cercavano svincolarsi. Siccome la tavoletta era fissata per il lungo e verticale per il largo, gli animali si trovavano col ventre verticale e con l'uno dei fianchi in alto. Ciò era indispensabile per poter trascrivere i movimenti della mascella.

Nelle curve da me prese, registrai in principio la grafica dei movimenti della mascella e delle variazioni della pressione intraorale contemporaneamente. Ma poi, siccome gli animali usati erano piuttosto piccoli (*Scyllium catulus* di $\pm$ 45 cm.) e le elevazioni della curva quindi assai esigue, mi limitai a registrare soltanto i movimenti mascellari, ed è in base a questi

prevalentemente che raccolsi le osservazioni che seguono. A questo proposito è bene ricordare che secondo le osservazioni precedenti, la chiusura della bocca (tratti ascendenti della curva) corrisponde all'espirazione, e l'apertura della medesima (tratti discendenti della curva) alla fase inspiratoria.

Lasciando indisturbato uno Scillio in esperimento, si osserva che la grafica dei movimenti è assai regolare. Alterazioni del ritmo per così dire non

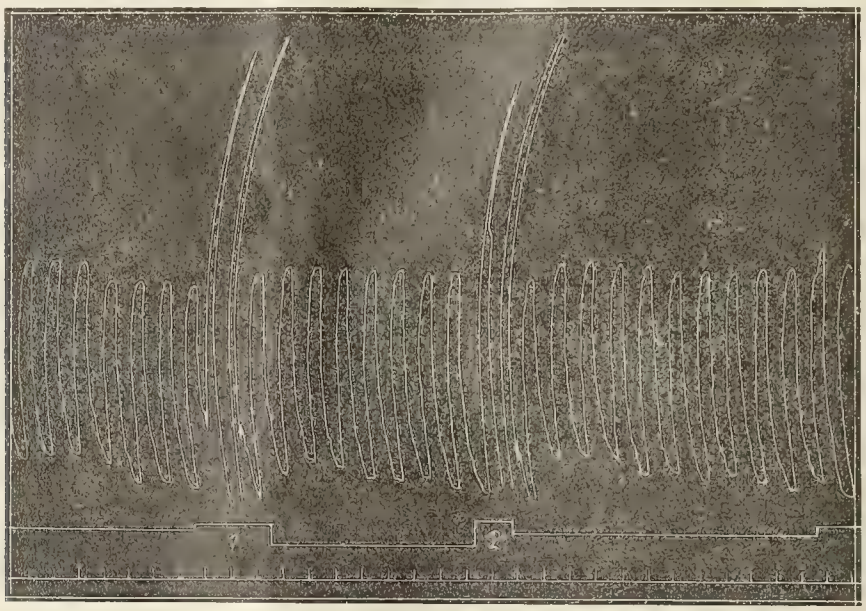


Fig. 3. — N. 1, 2, stimolazione elettrica d'un copercolo.

avvengono, e nemmeno oscillazioni notevoli del tono. In quanto alla frequenza, il numero di respirazioni di diversi animali in diversi tempi, varia da 50 a 60 per minuto. Per quel che riguarda il rapporto tra il tempo dell'inspirazione e dell'espirazione, sembra che in genere l'espirazione si effettui più rapidamente dell'inspirazione. Le pause sono poco diverse; di solito si possono dire uguali.

Ho dato speciale attenzione ai riflessi respiratorii. Questi sono di una costanza e prontezza veramente ammirevole, il che ne facilita assai lo studio. Effetto sicuro d'uno stimolo meccanico, anche lieve, applicato sulla cute del corpo, è una ispirazione più profonda del solito, seguìta da un momentaneo arresto inspiratorio. A questa temporanea inibizione fa seguito talvolta, ma non sempre, una espirazione alquanto più completa del solito. Da questi fatti procede direttamente la conclusione che i movimenti respiratorii normali consistono in una apertura ed una chiusura non completa della bocca. Inoltre ne segue che il riflesso principale provocato da uno stimolo corporeo è fondamentalmente *inspiratorio* e non espiratorio come ha descritto Bethe. La differenza delle nostre osservazioni sta probabilmente nella diversità di metodo seguìto. Bethe registrava le variazioni della pressione endorale, metodo piut-

tosto tardo e col quale non mi è mai riuscito di rappresentare una inspirazione forzata, per quanto visibilissima ed evidente nella grafica dei movimenti mascellari. Bethe dunque, sembra abbia visto soltanto la seconda parte del riflesso: l'*espirazione* forzata, non avendogli il metodo seguìto permesso di osservare anche la parte prima e più fondamentale, ossia il rinforzo ed arresto *inspiratorio*. Riporto qui alcune delle numerose serie di tracciati presi ove la costanza del riflesso inspiratorio non può lasciare dubbio (v. fig. 2). È curioso notare che l'arresto ispiratorio è più evidente dietro stimolazione meccanica (pinzettata nella pinna caudale, fig. n. 1, riga super.) che dietro

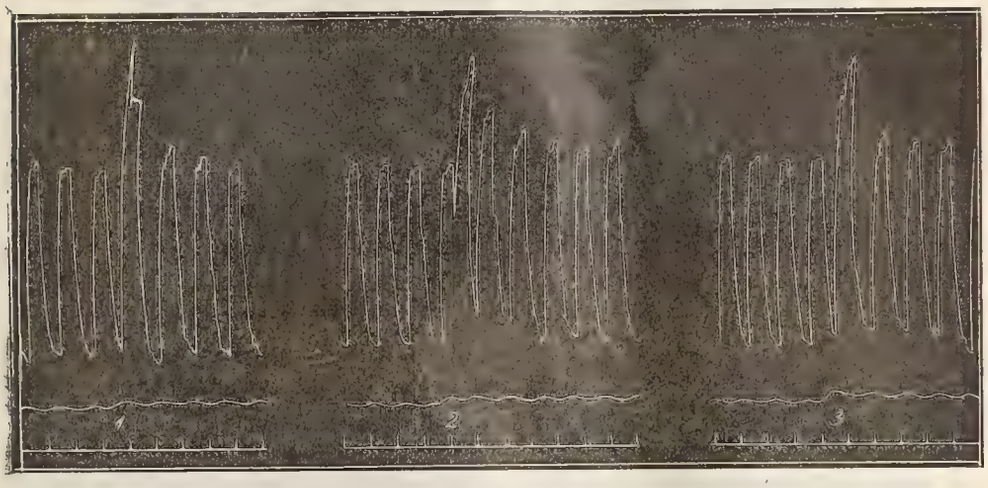


Fig 4. — N. 1, stimolazione meccanica della cornea; 2, 3 di un opercolo.

quella elettrica (corrente faradica, una pila ad acido cromico, distanza del circuito secondario 10 cm., elettrodi applicati pure alla pinna caudale, stirata fuori dell'acqua, fig. n. 2).

Ben diverso è l'effetto degli stimoli applicati in alcuni punti del capo. Già parlando del riflesso espulsivo dell'acqua dalla cavità respiratoria ho menzionato da quali punti si può provocare. In armonia alle osservazioni ricordate, questo riflesso si manifesta nella grafica come una energica espirazione (v. fig. 1, riga infer., e fig. 3). Dai medesimi tracciati 1 e 3 appare anche ciò che fu notato già a proposito del riflesso ispiratorio: che in condizioni normali non ha mai luogo la chiusura completa della bocca, come non ha luogo l'apertura totale. I movimenti respiratorii buccali rappresentano l'oscillare della mascella intorno ad una posizione di semiapertura senza raggiungere mai, nelle condizioni normali, nè la chiusura nè l'apertura completa. Invece nel riflesso espulsivo dell'acqua, sia che questo sia provocato da stimolazione delle fessure o degli opercoli branchiali, oppure degli sfiatatoi, della bocca, o dell'apertura nasale (v. fig. 5), si effettua una rapida ed energica chiusura totale della mascella. Un altro fatto notevole è che lo stimolo meccanico od elettrico di uno dei punti accennati provoca il riflesso, qualunque sia la fase respiratoria nella quale venga applicato. Bellissima interruzione della inspira-

zione si ha p. es. nella fig. 4 in 2 per stimolo meccanico, ed in quella 3 in 1 per stimolo elettrico delle branchie. Un altro fatto interessante è che li riflesso espiratorio si può provocare, oltre che dai punti detti, anche dalla cornea (v. fig. 4 in 1). Nei tracciati ove sono registrate anche le variazioni

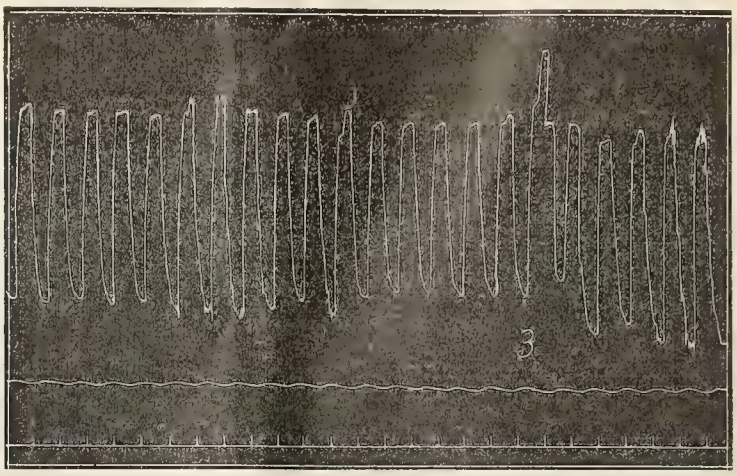


Fig. 5. — N. 3, stimolazione meccanica dell'apertura nasale.

della pressione intrabuccale, (v. fig, 1 e 4), si nota un evidente innalzamento della curva in corrispondenza al riflesso espulsivo.

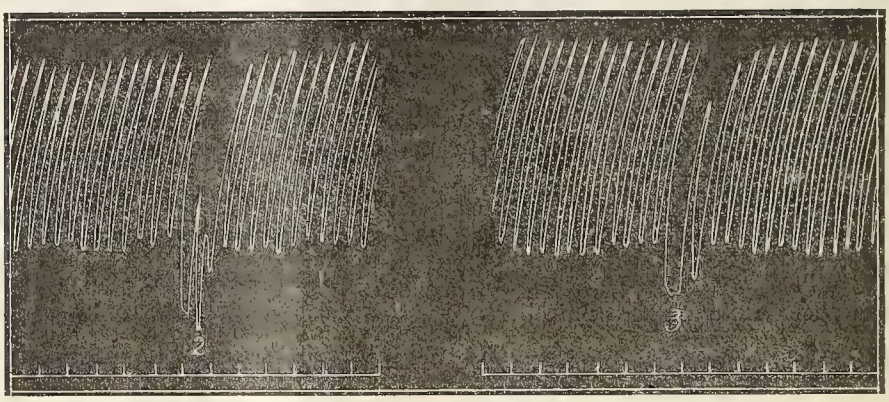


Fig. 6. — N. 2, 3, stimolazione meccanica della pinna dorsale.

B. *Pesci ossei*. Ho fatto anche alcune poche osservazioni e sperimenti sulla respirazione di due specie di pesci ossei: piccoli esemplari di *Pagellus mormyrus*, e di *Sargus vulgaris*. Per quel che riguarda il meccanismo respiratorio, tanto diligentemente studiato da una schiera eletta d'autori antichi [1], non ho da aggiungere nulla. Osservo soltanto che la chiusura degli opercoli branchiali è sempre un po' in ritardo sulla chiusura della bocca. E ciò s'intende, chè se la chiusura fosse assolutamente sincròna, l'acqua pressata nella cavità orale e branchiale non troverebbe pervia alcuna via d'uscita.

[1] V. la prima Nota, loco citato.

Negli sperimenti di registrazione ho trascritto i movimenti d'apertura e chiusura di un opercolo branchiale, trasmessi mediante un filo ed una carrucola ad un' asticella scrivente. Gli animali venivano immobilizzati, entro un paio di pinze di legno foderate di cotone, nella loro posizione verticale naturale. La testa veniva fissata separatamente mediante un'altra pinza simile, che stringeva modicamente la mascella superiore. Nella grafica, la chiusura delle fessure branchiali, cioè la fase espiratoria, è rappresentata dai tratti ascendenti; l'apertura delle fessure, cioè la fase inspiratoria, dai tratti discendenti della curva.

L'esame d'un tracciato respiratorio p. es. d'un *Pagellus* (v. fig. 6 e 7) insegna quanto segue. Innanzi tutto appare che la frequenza, superiore ai 100 per 1′ è piuttosto alta, poi è notevole la mancanza di vere pause. Finalmente appare che la fase espiratoria e quella inspiratoria sono pressochè della stessa durata. Da questi fatti io credo poter conchiudere che gli animali si trovano in condizioni dispnoiche, a causa dell'alta temperatura (27° C) e della poca aerazione dell'acqua nel bacino da sperimento. In quanto alle oscillazioni del tono, queste sono, come nei pescicani, assai poco manifeste. Il ritmo è regolare.

Ho raccolto alcune poche osservazioni sui riflessi respiratorii dei pesci ossei. I risultati di quelle sono che in generale gli stimoli (meccanici) applicati sul corpo provocano un temporaneo arresto respiratorio in una posizione inspiratoria forzata (v. fig. 6). Gli stimoli (meccanici) applicati invece nella fessura branchiale e nella bocca provocano un rallento respiratorio in posizione espiratoria (v. fig. 7). Però queste manifestazioni non sono d'una costanza assoluta: ho visto qualche volta che uno stimolo, applicato alla pinna dorsale, provocava un rallentamento respiratorio in posizione di semi-espirazione.

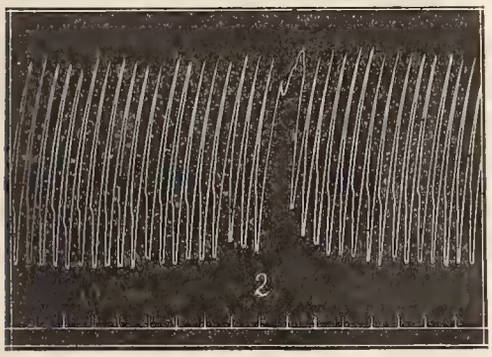


Fig. 7. — N. 2, stimolazione meccanica d'una branchia.

C. *Alcune considerazioni generali sul determinismo intimo dei movimenti respiratorii nei pesci.* La tesi sostenuta da Bethe, riportata altrove [1], mi ha dato l'occasione di ripetere alcuni degli esperimenti da lui comunicati. In un pescecane (*Sc. Catulus*) di 45 cm. feci circolare dell'acqua di mare contenente della cocaina in soluzione a $^1/_4$ $^0/_0$. In meno di mezzo minuto la respirazione aveva del tutto cessato, precisamente come ha visto Bethe. Però nel mio pescecane in quella condizione tutti i riflessi erano sospesi: anche i più forti stimoli meccanici applicati alla coda rimanevano senza

[1] V. la prima Nota, loco citato,

alcun effetto e l'animale rimesso in acqua restò per alcuni minuti come morto. Poi si riebbe. Lo stesso sperimento ripetuto sopra piccoli esemplari di *Pagellus mormyrus* e *Sargus vulgaris* diede gli stessi risultati. Lo sperimento, pure indicato da Bethe, di far soggiornare dei pescicani in acqua di mare, non contenente gas respirabili fu pure da me ripetuto, in alcuni piccoli esemplari di pesci ossei: una *Box salpa*, una *Scorpaena porcus*, un *Rhomboidichthys podas*. Il *Box* nei primi dieci minuti di permanenza rimase passabilmente tranquillo: frequenza respiratoria 86 per 1′. Nei successivi 10 minuti la frequenza salì di poco: 99 per 1′, ma l'animale rimase piuttosto tranquillo. Il *Rhomboidichthys* invece si mostrò assai insofferente, continuò a muoversi, ed a salire alla superficie per aspirare l'aria direttamente. La *Scorpaena* anch'essa continuò a dar segni d'inquietudine ed a muoversi ogni tanto, cosa rara per questa specie che suole stare le intere giornate accantucciata in un angolo del bacino.

La differenza di comportamento di questi tre animali è probabilmente dovuta alla differenza della loro mole o meglio della superficie del loro corpo. Il *Box* era lungo circa 20 cm., la *Scorpaena*, 12 cm. e il *Romboidichthys* 10 cm, Questa osservazione concorda dunque con una delle conclusioni di Zuntz citate nella II Nota, che il bisogno d'O è relativamente maggiore per i pesci piccoli che per i grandi.

Un'altra osservazione deve esser qui menzionata. Quando si tiene fuori dell'acqua un pesce, questo non cessa affatto di respirare. Baglioni [1] ha visto che una testa di pescecane (*Scyllium canicula*) staccata dal tronco, e dissanguata, continua in queste condizioni per quasi un'ora ad eseguire movimenti respiratori ritmici, e questi si protraggono anche di più se, messo a nudo l'encefalo, si faccia circolare ossigeno nell'ambiente ove la testa si trova. Non è dunque certamente l'acqua lo stimolo periferico indispensabile perchè avvenga la respirazione.

Ho voluto comunicare anche queste poche osservazioni e sperimenti abbenchè da essi certamente non si possano dedurre conclusioni definitive. Pur tuttavia è lecito di avanzare anche in base ad essi alcune riserve sulle prove sulle quali Bethe ha basato la tesi emessa da lui intorno al determinismo intimo della respirazione dei pesci, ritenuto negli Scilli essere di natura esclusivamente periferica e consistere nello stimolo esercitato dall'acqua. Infatti c'è da pensare che l'abolizione nel volgere di pochi secondi di tutti gli impulsi afferenti d'un così grande tratto di mucosa, quale avviene negli sperimenti di cocainizzazione, non è in sè stessa un fatto tanto indifferente da non tenerne conto come d'un vero e reale trauma, capace di squilibrare od inibire gli ordegni nervosi centrali preposti a regolare il ritmo respiratorio.

[1] S. Baglioni, *Ueber das Sauerstoffsbedürfnis des Zentralnervensystems bei Seetieren.* Zeitschrift für Allgemeine Physiologie (Verworn) Bd *V.* h. 4. S. 415. 1905.

D'altra parte poi rimane il dubbio che il cessare della respirazione negli stessi sperimenti non fosse che una manifestazione parziale d'una narcosi completa vera e propria. Ripeto che anch'io ho visto cessare la respirazione in un pescicane ed in pesci ossei, per l'azione della cocaina, ma non prima che sì questi che quello, fossero realmente intossicati.

Più forte argomento a favore della tesi di Bethe mi sembra lo sperimento dell'acqua bollita. Perchè anche ammettendo che nei pesci l'asfissia tardi assai a prodursi, l'assenza totale di fenomeni dispnoici, nei pescicani ed in molti pesci ossei, è pressochè incomprensibile se si tiene per fermo che sia soltanto la qualità chimica del sangue ed il suo contenuto in O e CO^2, che determini l'azione del sistema nervoso centrale sulla respirazione.

In ultima analisi dunque mi sembra da accettarsi la tesi generica che il determinismo dei movimenti respiratori sia costituito da stimoli periferici, ma che questi non siano dati esclusivamente dal contatto coll'acqua. Per quel che riguarda l'ufficio dell'ossigeno mi sembra che in base alle ricerche di Gréhant e Picard e di Baglioni si debba ritenere che la sua presenza sia indispensabile al normale funzionamento dei centri nervosi: sottratto l'O, questi cessano di agire, e cessa quindi anche la respirazione. Perchè però i pescicani e molti pesci ossei dimostrino così poca tendenza a presentare fatti dispnoici, quando viene a mancare l'ossigeno, è un problema tuttora irresoluto.

Conclusioni.

A. 1. Nei pescicani il meccanismo della respirazione consta in un primo momento nell'apertura sincrone della bocca e degli sfiatatoi per i quali l'acqua penetra, mentre le fessure branchiali si chiudono; in un secondo momento bocca e sfiatatoi si chiudono e l'acqua è scacciata dalle fessure branchiali aperte.

2. Riflessi d'espulsione dell'acqua dalla cavità orale si possono effettuare per i tre ordini d'aperture della cavità respiratoria, e rispettivamente:

a) espulsione dell'acqua per la bocca, provocabile per stimoli molesti applicati alla bocca od all'apertura nasale;

b) espulsione dell'acqua dagli sfiatatoi, provocabile per stimoli meccanici od altro, anche lievissimi, applicati all'orlo di essi;

c) espulsione dell'acqua dalle fessure branchiali, provocabili per stimoli meccanici od altro, anche lievissimi, delle branchie, della mucosa delle fessure branchiali, e della cute circostante.

3. Le curve del tracciato respiratorio presentano un ritmo regolare, senza manifeste oscillazioni del tono. La fase espiratoria è più breve di quella inspiratoria. Le pause sono egualmente lunghe.

4. Gli stimoli meccanici od elettrici applicati sulla cute del tronco provocano una inspirazione energica seguita da passeggero arresto inspiratorio.

5. Gli stimoli molesti applicati in uno dei punti dai quali è possibile provocare il riflesso espulsivo dell'acqua, provocano un'altra espirazione.

B. 6. Le curve del tracciato respiratorio dei pesci ossei presentano ritmo regolare, senza manifeste oscillazioni del tono.

7. Gli stimoli meccanici applicati sul corpo provocano arresto inspiratorio, quelli molesti applicati alle branchie od in bocca, provocano rallentamento espiratorio. Ma questi riflessi non sembrano assolutamente costanti.

C. 8. Il determinismo della respirazione dei pesci è di natura periferica, ma non è costituito esclusivamente dal contatto dell'acqua.

Leggenda delle figure. — In tutte le figure il segnale del tempo indicava 1″. Tutte le figure si leggono da sinistra a destra.

Biologia. — *Sulla distruzione degli oociti nelle regine dei Termitidi infette da Protozoi* [1]. Nota di G. Brunelli, presentata dal Socio B. Grassi.

1. In una comunicazione preventiva [2] sull'ovario dei Termitidi, ho stabilito essenzialmente quanto segue: che l'oogenesi di questi insetti si compie attraversando la tipica sinapsi di accrescimento nel senso di Giardina; che l'accrescimento dell'oocite è accompagnato dall'apparizione di una speciale formazione vitellogena perinucleare; che mancando nei Termitidi le cellule nutrici, la detta formazione sopperisce in certo modo alla loro assenza; infine che essendo la formazione vitellogena caratteristica dei Termitidi rispetto agli altri insetti, dà una ragione del potere che hanno i Termitidi di produrre un grande numero di uova pur possedendo un ovario a tipo panoistico.

2. Ho seguitato le mie ricerche sì nel *Termes lucifugus* che nel *Calotermes flavicollis*. Facendo sezioni non solo degli ovarî isolati, ma anche di interi addomi, ho fermato la mia attenzione sopra un fatto che offre il principale argomento alla presente Nota e che io credo molto interessante dal punto di vista biologico.

Il fatto, che risulta da ripetute esperienze, può essere espresso brevemente — nelle regine dei Termitidi infette da Protozoi havvi una distruzione degli oociti — le considerazioni che il fatto genera sono molte, io mi limiterò ad accennarle, senza la pretesa di aver risolto le ardue quistioni che esso tocca, ma colla convinzione di portare un contributo alla soluzione di esse.

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Anatomia comparata della R. Università di Roma.

[2] Brunelli G., *Sulla struttura dell'ovario dei Termitidi*. Rend. R. Acc. d. Lincei, vol. XIV, 2° sem., 1905, pag. 122-127.

Ho l'obbligo e sono lieto di rilevare come i miei risultati essenzialmente si accordino con quelli esposti da Grassi nella sua memorabile monografia dei Termitidi.

In tale lavoro Grassi così scriveva: « negli individui reali di sostituzione o di complemento avviene un'anticipata maturanza degli organi genitali, la quale pare che sia in intimo rapporto colla scomparsa dei Protozoi parassiti dall'ampolla del cieco. Tale scomparsa negli individui in via di diventar reali di sostituzione o di complemento, quando le ghiandole genitali sono ancora molto arretrate nello sviluppo, ovvero prima che siavi una condizione da cui risulti una compressione dell'ampolla cecale, lascia pensare che alla maturanza dei genitali non sia estranea l'assenza dei Protozoi » (1).

Come si vede, il fatto da me scoperto si riannoda direttamente alla ora citata quistione, rilevando che la presenza dei Protozoi esclude la possibilità che hanno le uova di maturare.

Deve ricordarsi che, secondo Grassi, l'infezione delle regine è un fatto puramente casuale e temporaneo. Per quanto ho esposto, se così non fosse verrebbe meno il potere prolifico delle regine.

Grassi stesso ha notato che l'infezione colpisce più frequentemente le regine di *Calotermes* rispetto alle regine di *Termes* ed io posso dire che la distruzione degli oociti si verifica per ciò naturalmente più spesso nel *Calotermes* che nel *Termes*.

È nel *Calotermes* che io ho potuto stabilire da principio il fatto che ci interessa. Credo opportuno riportare una figura molto elequente nella quale sono visibili il sacco cecale ripieno di Protozoi, all'infuori di esso due oociti di notevoli dimensioni che sono in evidente degenerazione e coi quali fanno contrasto alcuni piccoli oociti mostranti che non havvi alterazione istologica artificialmente prodotta.

La dimensione degli oociti in via di distruzione fa pensare che la invasione dei Protozoi sia avvenuta quando essi erano già cresciuti, le piccole dimensioni conservate dai rimanenti oociti e alcuni loro caratteri istologici fanno pensare ad un arresto nei fenomeni del loro accrescimento.

3. Il rapporto ben stabilito tra l'esistenza dei Protozoi nell'intestino e la distruzione degli oociti, ha tutti i caratteri di uno di quei fenomeni che Giard chiama fenomeni di castrazione parassitaria, e precisamente si avrebbe a che fare con un interessante fenomeno di castrazione parassitaria indiretta secondo la distinzione dell' insigne biologo (2).

Deve poi rilevarsi che nei Termitidi tutte le caste neutre sono costan-

(1) Grassi e Sandias, *Costituzione e sviluppo delle società dei Termitidi.* Accad. Gioenia Sc. nat., vol. 6 e 7. Catania, 1893.

(2) Giard A., *La castration parassitaire, nouvelles recherches.* Bulletin scientifique de France et Belgique, t. XIX, 1888, pag. 12.

temente infette da Protozoi e che sotto questo punto di vista nasce il sospetto di una influenza di questo fenomeno nella produzione della sterilità (1).

Dopo che Grassi trovò in un soldato-ninfa (cioè soldato con appendici di ali) di *Termes lucifugus* tubi ovarici bene sviluppati, il Silvestri, al quale dobbiamo un notevole studio sui Termiti dell'America meridionale, ebbe

Figura rappresentante la castrazione parassitaria indiretta in una regina di *Calotermes flavicollis* — *Pr* — Massa di Protozoi contenuta nel lume intestinale — *Od* — Grandi oociti in via di distruzione — *O* — Piccoli oociti arretrati nello sviluppo.

occasione di trovare in un nido di *Microcerotermes Strunckii* W. Sör. ben 48 operai con gli organi genitali molto sviluppati (2).

Sulla importanza che tali forme possano avere per l'eredità, secondo Grassi e Silvestri, non è mio scopo di intrattenermi. Io voglio soltanto rilevare ciò di cui parla Silvestri a proposito di tali forme. Egli dopo aver detto che i soldati « di mano in mano specializzandosi nel loro ufficio sono venuti perdendo l'eccitabilità del loro plasma germinativo, fino a diventare

(1) È notevole che i Calotermiti americani, come ha avuto occasione di osservare il Silvestri, sono pure infetti da Protozoi. Silvestri F., *Contribuzione alla conoscenza dei Termitidi e Termitofili dell' America meridionale.* Redia, vol. 1°, fasc. 1°, 1903, pag. 1-234.

(2) Silvestri F., Op. cit. Vedi pure: *Operai ginecoidi di Termes, con osservazioni intorno l'origine delle varie caste nei Termitidi.* Rend. R. Acc. d. Lincei, vol. X, 1° sem. 1901, pag. 479-484.

per tutta la vita sterili se un cibo speciale non viene loro a destare dal sonno i genitali » aggiunge: « Questo risveglio dei genitali però è dovuto e deve accadere tuttora di quando in quando... ». Credo di non essere troppo audace esprimendo il sospetto che il risveglio di cui parla Silvestri possa avvenire nei neutri dei Termitidi allorquando in via eccezionale si liberano dai Protozoi, oppure quando dai Protozoi siano infetti meno dell'usuale.

In una seconda Nota esporrò lo stato attuale delle nostre conoscenze circa la origine della sterilità nelle caste neutre di diversi insetti sociali.

Biologia. — *Contribuzione alla conoscenza del sensorio degli insetti* (1). Nota preliminare del dott. G. Noè, presentata dal Socio B. Grassi.

Le mie osservazioni morfologiche fatte sulle due specie di *Mycterotypus*, descritte sommariamente l'estate scorsa (2), ed il cui studio per esteso verrà pubblicato prossimamente nell'Archivio Zoologico, mi condussero alla scoperta di alcuni sensilli sulle nervature convesse delle ali, dei quali non trovo fatto alcun cenno nella letteratura, pure tanto vasta, sugli organi di senso degli insetti; non solo, ma non son riuscito neppure ad identificare i sensilli da me osservati cogli altri, sin'ora conosciuti, appartenenti all'ala stessa, ai bilancieri o ad altre regioni del corpo.

Intorno ai sensilli delle ali possediamo, a dire il vero, poche ricerche ed alquanto incomplete.

Hicks (3) fu il primo nel 1857 a richiamare l'attenzione su di essi, ma furono specialmente il Graber (4) ed il Weinland (5) quelli che se ne occuparono seriamente, lasciandone descrizioni e figure relativamente chiare.

Tutti gli autori che si occuparono di questo argomento furono concordi nello studiare soltanto i sensilli della radice dell'ala; nessuno estese le sue ricerche al lembo, e si accorse dei sensilli situati su di esso. La ragione sta certamente nella relativa scarsità di questi sensilli e nel non essere mai aggruppati in molti, almeno nei ditteri; infatti, difficilmente tali raggruppamenti superano il paio; di più essi hanno frequentemente lo stesso colore

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Anatomia comparata, diretto dal prof. B. Grassi.

(2) G, Noè, *Un nuovo genere appartenente alla famiglia Chironomidae.* Vedi questi Rendiconti, vol. XIV, 2° sem. serie 5ª, fasc. 2°.

(3) Hicks Braxton, *On a new organ in Insects.* Jour. Linn. Soc. Zool.; London, vol. I, 1857. *Further remarks on the organ found in the bases of the halteres and wings of insects.* Trans. Linn. Soc., London, vol. 22, part. 2ª, 1857.

(4) Graber Vitus, *Die chordotonalen Sinnesorgane und das Gehör der Insecten.* Archiv für mikr. Anat., Bd. XX, e Bd. XXI.

(5) Weinland Ernst, *Ueber die Schwinger (Halteren) der Dipteren.* Zeit. f. wiss. Zool., Bd. 51.

della nervatura alla quale appartengono e possono quindi sfuggire molto facilmente.

I sensilli da me osservati giacciono, come ho già detto, su alcune nervature convesse e furono da me riscontrati sulle ali di varî ditteri, appartenenti alle famiglie più lontane, quali: *Culex spathipalpis*, Rondani, *Mycterotypus Bezzii* e *M. irritans*, Noè, alcune specie del genere *Chironomus*, *Phlebotomus papatasii*, Scop., *Calliphora erythrocephala*, *Stomoxys calcitrans*, L., *Hippobosca equina*, L., per cui non ritengo ingiustificata l'affermazione che tutti i ditteri forniti di ali ne siano provvisti. La loro distribuzione ed il loro numero sono costanti per ogni specie, anzi sembrano essere uguali in quelle specie le cui ali hanno l'impalcatura delle nervature uguale o molto simile. Ma ciò sarà meglio precisato nella Nota estesa. Generalmente trovansi isolati, qualche volta raggruppati a paia (*Calliphora*) od anche in numero di tre (*Hippobosca*); però si tratta di aggruppamenti molto relativi, che non hanno nulla a che fare con quelli della radice alare o dei bilancieri, poichè i sensilli delle nervature del lembo sono sempre abbastanza distanziati l'uno dall'altro. Di tali sensilli, alcuni sono collocati sulla superficie dorsale, altri sulla ventrale e talvolta questa doppia condizione trovasi realizzata sulla medesima nervatura.

La colorazione è pure assai variabile e non sembra soggetta a norme fisse. Talora come in *Stomoxys*, *Calliphora*, *Culex*, *Mycterotypus*, *Phlebotomus* il colore di questi sensilli è uguale o poco più chiaro di quello delle nervature — quindi, bruno-nero nelle prime due specie, chiaro e trasparente nelle altre —; tal'altra invece è diverso come in alcuni *Chironomus* e nell'*Hippobosca*, nei quali i sensilli sono chiari e trasparenti mentre le nervature sono brune o bruno-nere. L'identità del loro colore con quello della nervatura, allorchè questo è oscuro, è già un carattere differenziale tra i nostri sensilli e quelli della radice dell'ala, che sono sempre chiari e trasparenti.

Ma passiamo alla descrizione della struttura dei sensilli. Premetto che in questa Nota preliminare mi limiterò a brevi cenni; più ampii particolari saranno pubblicati nella memoria estesa, nella quale raccoglierò tutta la bibliografia che ha attinenza all'argomento; bibliografia già, del resto, per gran parte riportata nel recente lavoro di Röhler [1].

Delle specie nominate di sopra, quella che maggiormente si presta allo studio dei sensilli dell'ala è la *Calliphora erythrocephala*. La fig. 1 rappresenta l'ala destra distaccata dall'animale pochi istanti dopo l'uscita dal pupario ed appena essa si è distesa. Allora l'ala e le nervature sono ancora incolore, mentre i sensilli hanno già la tinta definitiva. Le crocette indicano

[1] Röhler Ernst, *Beiträge zur Kenntnis der Sinnesorgane der Insecten*. Zool. Jahrbücher. Bd. 22. Anatomie. Anno 1905.

altrettanti sensilli; quella a tratteggio rappresenta l'unico di questi sensilli che giace sulla pagina ventrale dell'ala.

I sensilli dell'ala constano in sostanza di un grosso cercine, molto rilevato sulla superficie della nervatura; di un corpo apparentemente ovale, massiccio, inscritto nel cercine. Il contorno del cercine descrive presso a poco un elissoide. Nella *Calliphora*, le dimensioni variano all'incirca da un massimo di circa 15 μ. per l'asse principale e μ. 12,50 per l'asse secondario

Fig. 1.

ad un minimo di μ. 12,50 × μ. 9,80. I più grossi sono: quello vicino alla radice dell'ala e quello della nervatura trasversa. Come si vede, si tratta di

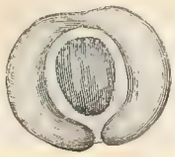


Fig. 2.

sensilli abbastanza grossi, le cui dimensioni non sono però sempre proporzionali allo spessore della nervatura. Talvolta, la larghezza di questa non sarebbe sufficiente a contenere l'organo ed allora la nervatura si dilata in corrispondenza ad esso, come si verifica nella *Stomoxys*.

Mentre il contorno del cercine descrive un elissoide, il margine interno del medesimo descrive invece un elisse, giacente però in senso perpendicolare all'elissoide, ossia coll'asse principale perpendicolare all'asse principale dell'elissoide. Ciò avviene perchè il margine interno del cercine segue, a breve distanza, parallelamente il contorno del corpo massiccio ovale, che è orientato appunto in senso perpendicolare al maggior asse del cercine; vedi la fig. 2 Si capisce da ciò come il cercine non possa avere una larghezza uniforme ma come debba essere più largo in corrispondenza ai lati fiancheggianti il corpo ovale, ossia in corrispondenza ai vertici principali. Così è infatti.

Sembrerebbe da quanto è stato detto che il sensillo in discorso dovesse possedere due piani di simmetria, passanti per gli assi dell'elissoide; senonchè in realtà gli estremi dell'asse secondario dell'elissoide non sono uguali. Infatti, ad uno di questi estremi il cercine è ristretto, non solo, ma anche alquanto assottigliato, all'estremo opposto esso è invece addirittura interrotto, il che non è sempre rilevabile senza forti ingrandimenti. Dunque, in realtà, non esiste che un solo piano di simmetria, quello cioè che passa per l'asse secondario dell'elissoide. In breve, il cercine ha all'incirca la forma di un ferro da cavallo le cui branche sono molto spesse e larghe ed all'apice ricurve all'indentro fin quasi a toccarsi.

Fig. 3. — Tratto dorsale di una nervatura dell'ala *Calliphora* in sezione trasversa dimostrante la topografia delle varie parti costituenti il sensillo. Per imperfezione della riproduzione grafica, la membranella appare, a destra, alquanto ispessita. Nella Memoria estesa, le figure qui riportate saranno rifatte sui disegni originali con nuovi clichés.

Il corpo apparentemente ovale inscritto nel cercine è in realtà una grossa pallottola di chitina a sezione orizzontale elittica, la cui superficie esterna è molto convessa. Su di una sezione trasversale appare sotto l'aspetto di una lente biconvessa; la convessità della faccia interna è però assai poco rimarchevole, almeno rispetto a quella esterna. Lo spigolo formato dall'incontro delle due faccie, abbastanza pronunciato, viene così a trovarsi molto in basso, supposta la pallottola adagiata su di un piano orizzontale.

La superficie esterna è perfettamente liscia e senza accidentalità; la superficie interna invece presenta nel mezzo un foro circolare, il quale mette in un breve infundibolo scavato nello spessore della pallottola compatta.

La pallottola non è inscritta nel cercine in modo da essere serrata strettamente da questo, ma gli sta più o meno discosta come indicano le figure; in realtà questo spazio può leggermente variare come vedremo in seguito.

L'intervallo è occupato da un'esile membrana chitinosa, la quale non è che la continuazione della chitina superficiale della nervatura alare. La membranella è saldata, da una parte, allo spigolo della pallottola, dall'altra al margine interno superiore del cercine (vedi la fig. 3). In corrispondenza all'interruzione di questo, la membranella passa insensibilmente alla chitina superficiale della nervatura. Si capisce che, potendo variare la distanza tra il

cercine e la pallottola, la membranella può essere più o meno tesa. La fig. 3 ricopiata con camera lucida da un preparato, mostra la membranella in uno stato anormale di rilassatezza, quale cioè non si ricontra mai osservando il sensillo in perfetta integrità. Moltò probabilmente, quindi, si tratta di un'alterazione dovuta alla tecnica, forse determinata dal rasoio, che mal riesce a sezionare un organo costituito di chitina tanto robusta.

Dal margine inferiore interno del cercine sporge e pesca nell'interno della nervatura una sorta di robusto manicotto chitinoso, il quale, largo nella prima metà quanto il cercine, va gradatamente restringendosi nella seconda a mo' di imbuto.

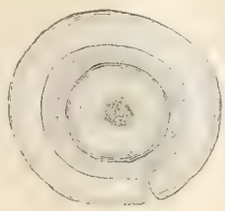


Fig. 4. — Sensillo veduto dal di sotto; la pallottola mostra nel mezzo l'infundibolo, al quale si introduce il prolungamento della cellula di senso.

Basterà in questa Nota preliminare quanto ho detto intorno alle parti chitinose del sensillo; nel lavoro per esteso preciserò meglio la struttura del cercine, che, in realtà, consta di due parti, una superficiale e l'altra profonda, delle quali la prima gode di una certa autonomia rispetto alla seconda.

Quanto alle parti molli, pochissimo ho da dire per ora. Una grossa cellula di senso arriva mercè il suo prolungamento a penetrare nell'infundibolo della pallottola. L'ipoderma ed il tessuto di sostegno rivestono le parti chitinose e, rispettivamente, il cercine ed il manicotto; anzi il tessuto di sostegno si introduce in questo per l'apertura inferiore, insieme alla cellula di senso.

Come si è veduto, il nostro sensillo ha una struttura affatto particolare, quale non è stata mai riscontrata in nessun altro. A mala pena esso si potrebbe avvicinare alle *unbestimmten Papillen* descritte da Weinland (1) nei bilancieri e già osservate per la prima volta da Hicks (2); papille colle quali il primo autore tende ad identificare i sensilli della radice dell'ala. Però si tratta di una somiglianza puramente superficiale, come risulta facilmente anche dal semplice paragone delle figure mie con quelle di Weinland. Anche la fig. 75 (tav. XI) disegnata da Weinland rappresenta una particolar forma delle *unbestimmten Papillen* riscontrata alla radice dell'ala di *Hippobosca equina*; papilla o sensillo che non ha assolutamente nulla a che fare col nostro testè descritto, quantunque superficialmente gli assomigli abbastanza.

(1) Weinland, loc. cit.

(2) Hicks, loc. cit.

Nè aggiungerò altre parole, per mettere in luce la differenza profonda che passa fra i nostri sensilli e quelli indicati da Weinland colla denominazione di *Hicks'sche Papillen der Oberseite* dei bilancieri, poichè ne darò la dimostrazione nello studio per esteso.

Il nostro sensillo offre l'occasione ad alcune interessanti considerazioni. In sostanza esso è costituito di una grossa pallottola di chitina la quale è suscettibile di ricevere e trasmettere delle vibrazioni; trovasi quindi in esso realizzata una condizione di cose che richiama quella esistente nelle otocisti, nelle quali un'otolite trasmette la vibrazione ai prolungamenti delle cellule di senso. Naturalmente, si tratta di una somiglianza sostanziale, non formale, tanto più che nel nostro caso trattasi di una produzione puramente superficiale.

Occorre però tener presente l'ubicazione particolare di questi organi, non sopra una regione fissa del corpo, ma sopra una parte in fortissima vibrazione. La membrana quindi, che sostiene la pallottola e che rende possibile colla sua elasticità e colla sua tensione la vibrazione di questa, riceve il movimento vibratorio dall'ala stessa, non dall'ambiente esterno, per cui anzichè di un organo uditivo devesi trattare di un organo statico; la pallottola in definitiva sarebbe uno statolite, secondo la denominazione di M. Verworn.

Tutto questo, naturalmente, in linea ipotetica; l'esperimento, se sarà possibile, dirà se l'ipotesi sia o no fondata.

Ma, oltre che ad un organo statico si può pensare anche ad un organo che serva o che contribuisca a dare il senso vibratorio dell'ala, ossia la sensomobilità (Exner) dell'ala.

In questo caso l'organo da me descritto avrebbe non piccola importanza, poichè potrebbe funzionare come regolatore della vibrazione; in altre parole l'animale potrebbe modificare la vibrazione alare a seconda delle condizioni fisiche dell'atmosfera ed i sensilli delle nervature darebbero lo stimolo determinante la modificazione.

Un'altra possibilità è la seguente, tenuta presente l'ubicazione dei sensilli su ambedue le superficie alari e cioè che essi servano a dare la sensazione degli ostacoli nel volo verticale.

Ma vedremo più tardi, nel lavoro per esteso, di precisare, se ci sarà possibile, la funzione specifica di questi sensilli. Qui mi limiterò soltanto ad indicare il modo secondo il quale, con molta verosimiglianza, essi entrano in funzione. Occorre premettere che i sensilli del lembo alare sono tutti orientati presso a poco verso un'unica direzione e cioè coll'interruzione del cercine rivolta verso la radice dell'ala. Ora, è facile comprendere come durante il volo la forza centrifuga sviluppata dall'ala in movimento debba far divergere le branche del cercine superficiale, le quali, come ho già accennato, godono di una certa autonomia. Si osservi in proposito che questo cercine ha una struttura che ricorda quella di un *diapason*, e che al vertice op-

posto a quello ove giace l'interruzione, la chitina, molto più stretta e sottile, permette alle branche di divergere.

Prodottosi questa sorta di accomodamento, la membrana distesa trovasi in condizioni favorevoli per vibrare allo stesso modo come interviene al timpano di un tamburo. La vibrazione accolta dalla pallottola sarebbe trasmessa alla cellula di senso.

Il meccanismo della vibrazione della pallottola non deve essere però così semplice come l'ho spiegato io. Ma non posso qui dilungarmi troppo, per cui mi riserbo di parlarne con maggiori particolari e spero in modo esauriente nel lavoro per esteso.

Parassitologia. — *Osservazioni sulla biologia dell'Anchilostoma* [1]. Nota di Gino Pieri, presentata dal Socio B. Grassi.

Molto importante, sia sotto il rapporto biologico come dal punto di vista pratico dell'igiene e della profilassi, è la questione se le due specie di Anchilostoma (*Anchylostoma duodenale* e *Uncinaria americana*) siano esclusive e caratteristiche dell'uomo.

Per quel che riguarda i quadrumani è ormai assodato che alcune specie di essi possono ospitare gli anchilostomi dell'uomo.

L'*Anchylostoma duodenale* è stato da lungo tempo riscontrato nel Gorilla e nell'Ilobate.

L'*Uncinaria americana* è stato recentemente trovato da Linstow nello Scimpanzè.

F. Schaudinn tentando l'infezione per la via cutanea mediante larve di *Anchylostoma duodenale* in giovani scimie appartenenti alla specie *Inuus sinicus*, all'autopsia di queste trovò anchilostomi giunti tutt'al più allo stadio con capsula boccale provvisoria; di questi alcuni erano vivi e stavano nel tenue, altri morti si trovavano nel cieco. Egli concluse che « in questo ospite gli Anchilostomi non giungono alla maturità sessuale, ma dopo raggiunto il terzo stadio larvale vanno distrutti [2].

Da molti ricercatori furono fatti ripetuti tentativi di infettare coll'Anchilostoma cavie e conigli, ma sempre con risultati negativi.

Allo stato attuale delle nostre conoscenze sull'argomento non è possibile affermare o escludere la possibilità di attecchimento nel cavallo da parte dell'Anchilostoma umano.

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Anatomia comparata dell'Università di Roma diretta dal prof. B. Grassi.

[2] Deutsche Medizinische Wochenschrift, XXX, n. 37. — F. Schaudinn, *Ueber die Einwanderung der Ankylostomum-larven von der Haut aus.*

Rathonyi nella miniera di Brennberg gravemente infetta da Anchilostoma. trovò che tutti i cavalli adibiti al lavoro erano stati colti da Anchilostomiasi e che cavalli liberi dall'Anchilostoma condotti nella miniera dopo cinque o sei settimane mostravano uova del parassita nelle feci (1). Leichtenstern nel dubbio di un equivoco si fece inviare dal Rathonyi feci di cavalli infetti e in esse potè riscontrare numerose uova che egli non esitò a dichiarare « sotto ogni rapporto identiche a quelle dell'Anchilostoma ». Dalle feci contenenti queste ova furono fatte colture e si ottenne lo sviluppo delle larve, che raggiunsero anche lo stadio di incistamento (2). Il Rathonyi per interpretare il fatto osservato, ricorse all'ipotesi che il cavallo sia l'ospite intermedio in cui l'Anchilostoma debba attraversare un periodo di sviluppo prima di infettare l'uomo. Ma questa supposizione è verosimilmente priva di fondamento; il ciclo di sviluppo e di infezione dell' Anchilostoma è ormai chiaramente stabilito, senza che nulla ci autorizzi a intercalare in esso una fase da trascorrersi in un ospite intermedio.

Alcuni hanno affermato che l'osservazione del Rathonyi è errata nel senso che il parassita del cavallo interpretato come Anchilostoma fosse invece lo *Sclerostoma equinum*. Ma le uova dello Sclerostoma hanno dimensioni quasi doppie di quelle dell'Anchilostoma, e anche le larve sono diverse possedendo una caratteristica appendice caudale molto lunga. Sembra quindi poco probabile che anche il Leichtenstern, così competente in questi studi, sia caduto nell'equivoco. D'altra parte prima di ammettere che l'Anchilostoma umano possa svilupparsi anche nel cavallo, bisognerebbe trovare nell'intestino di questo animale il parassita, o riuscire a infettare l'uomo con larve provenienti da feci di cavalli presumibilmente infetti.

Inoltre Manouvriez riferisce di un cavallo di una miniera di carbone infetta da Anchilostomiasi curato di anemia dal veterinario Farez; ma non aggiunge altro che possa illuminarci sulla specificità di questa anemia (3).

Sarebbe importante istituire esperienze in proposito perchè fosse definita la questionedella possibilità da parte del cavallo di infettarsi dell'Anchilostoma dell'uomo.

Nel cane numerosi osservatori tentarono invano di ottenere la infezione per mezzo dell'Anchilostoma dell'uomo.

Schopf per il primo affermò di esservi riuscito con una esperienza eseguita su di un cane nella miniera di Resicza, gravemente travagliata dall'Anchilostomiasi. Legò un cane innanzi allo sbocco del gran ventilatore della miniera in modo che esso dovesse giorno e notte respirare l'aria proveniente dal pozzo; undici giorni dopo l'inizio dell'esperienza furono constatate

(1) Deutsche Medizinische Wochenschrift, 1896, n. 41.

(2) Wien. klin. Rundschau, 1898, n. 23-27. — O. Leichtenstern, *Ueber Ankylostoma duodenale.*

(3) Manouvriez, *De l'anémie ankylostomiasique des mineurs.* Rousset, Paris, 1904.

uova nelle feci; al diciannovesimo giorno l'animale fu ucciso e nell'intestino si trovarono molti Anchilostomi. Noi sappiamo (osserva il Leichtenstern in proposito) che l'Anchilostoma dell'uomo impiega a divenire sessualmente maturo quattro o cinque settimane; le esperienze ulteriori del Looss confermarono questo lungo periodo di sviluppo anche per gli Anchilostomi dell'uomo che giungano nell' intestino del cane; nel caso di Schopf la maturità sessuale sarebbe invece stata raggiunta in undici giorni! Resta poi ad infirmare il valore dell'esperienza il fatto che Schopf aveva trascurato di esaminare prima dell'esperienza le feci del cane, per escludere che eventualmente fosse infetto di *Dochmius*.

Che le larve dell'Anchilostoma dell'uomo possano soffermarsi nell' intestino del cane fino a raggiungere un certo grado di sviluppo, fu constatato dal Looss nel 1897 con una serie di interessanti ricerche dirette a stabilire le modificazioni strutturali che la larva deve attraversare per giungere a trasformarsi nell' individuo adulto. Egli usava nelle sue esperienze cani e gatti molto giovani; secondo le sue osservazioni dopo il terzo mese di età appena attecchisce qualche larva fra le tante somministrate per bocca, le altre sono espulse colle feci senza sviluppo ulteriore; inoltre anche nei soggetti di esperimento la cui età è opportuna per le ricerche, i parassiti, man mano che procede il loro sviluppo, divengono sempre meno numerosi, onde quelli che hanno raggiunto gli stadi più avanzati sono sempre in scarsa quantità. Però in queste esperienze non riuscì al Looss di ottenere Anchilostomi perfettamente sviluppati e capaci di riprodurre l' infezione; egli ottenne alcuni parassiti della lunghezza massima di 8 millimetri, e le femmine che si sviluppavano non divenivano sessualmente mature [1].

Nello scorso marzo eseguii colture colle feci di un malato di Anchilostomiasi proveniente dal Brasile e degente nel Padiglione del Policlinico diretto dal prof. U. Arcangeli, feci che contenevano uova di ambedue le specie proprie dell'uomo (*Anchylostoma duodenale* e *Uncinaria americana*) come potei constatare quando il malato per mezzo di un antelmintico espulse i parassiti che ospitava. Con larve mature provenienti da questo materiale io cercai di infettare un cane somministrando qualche centinaio di larve per bocca. Per un equivoco invece di fare l'esperienza in un cane libero da parassiti, le larve furono fatte ingerire a un cane che aveva già una infezione abbondante di *Dochmius stenocephalus* determinata da me sperimentalmente allo scopo di aver materiale per le mie ricerche. Il cane in questione aveva quattro o cinque mesi di età ed era di razza barbone bastardo. Dopo circa quaranta giorni dall' ingestione delle larve esso fu ucciso. Nell' intestino si trovavano alcune centinaia di *D. stenocephalus*; fra questi mi

[1] Centralblatt für Bakteriologie Parasitenkunde und Infektionskrankheiten, XXII, pag. 484. — Looss, *Zur Lebensgeschichte der Anchylostoma duodenale.*

colpirono per le loro maggiori dimensioni due parassiti che all'esame microscopico mi si dimostrarono appartenenti alla specie *Anchylostoma duodenale*: erano due femmine, la cui lunghezza raggiungeva i 15-16 millimetri, corrispondente cioe a quella degli individui adulti completamente sviluppati.

Calmette e Bréton (1) hanno eseguito anche essi varie esperienze per determinare nel cane l'infezione per mezzo dell'Anchilostoma dell'uomo. Le ricerche fatte per ottener l'infezione per la via orale mediante l'ingestione di larve mature ad essi non hanno dato risultato positivo; così fallirono pure i tentativi fatti mediante la inoculazione nella camera anteriore dell'occhio. Ottennero invece l'infezione coll'inoculazione attraverso la via cutanea. In un cane dell'età di quindici giorni iniettarono larve mature di *Anchylostoma duodenale* sotto la pelle della regione interscapolare; quando comparvero uova del parassita nelle feci del cane, questo fu ucciso; nell'intestino si trovarono due Anchilostomi della specie *A. duodenale* perfettamente sviluppati: un maschio e una femmina.

In conclusione l'*Anchylostoma duodenale* può attecchire nel cane e svilupparsi fino a raggiungere lo stadio di parassita adulto e capace di riprodursi, e ciò sia se giunga all'intestino per la via orale (come dimostra la mia esperienza) sia se l'infezione si verifichi per penetrazione delle larve attraverso la pelle (come dimostra l'esperienza di Calmette e Bréton). Forse anche nel cavallo (se le osservazioni del Rathonyi sono esatte) può verificarsi lo sviluppo dell'Anchilostoma dell'uomo.

Per stabilire quale importanza abbiano nella pratica i risultati ottenuti da me e da Calmette e Bréton in condizioni sperimentali e le osservazioni del Rathonyi, occorrono ulteriori ricerche da eseguirsi nei cani e nei cavalli delle regioni in cui l'infezione da Anchilostoma è endemica.

Patologia vegetale. — *Nuove ricerche sulla biologia della Stictis Panizzei De Not.* Nota di L. Petri, presentata dal Corrispondente G. Cuboni.

In una Nota precedente (2) ho fatto conoscere sommariamente il comportarsi della *Stictis Panizzei* sopra diversi substrati colturali ed i fatti principali messi in evidenza sono stati i seguenti: *nelle colture eseguite su terreni contenenti glucosio dal micelio originato per germinazione delle ascospore si formano costantemente e compariscono per le prime le fruttificazioni picnidiche, gli apoteci si hanno invece sopra substrati poveri*

(1) Bullet. Acad. Médecine, 21 mars 1905. — A. Calmette e M. Bréton, *Note sur l'infection ankylostomiasique expérimental chez les chiens.*

(2) Questi Rendiconti, 1° sem. 1905, pagg. 637-638.

d'idrati di carbonio o già esauriti per la precedente formazione dei picnidi.

Da tutto questo era logico pensare che anche in natura probabilmente la forma picnidica di diffusione precedesse quella ibernante ascofora, era però dubbio se le due fruttificazioni potessero aver origine sul medesimo ospite, l'olivo, oppure su due piante diverse. Le mie ricerche dunque sono state dirette prima di tutto a chiarire questo punto ancora oscuro nella biologia del fungillo e qui brevemente le riassumo.

Tutte le sezioni fatte in corrispondenza delle porzioni leggermente arrossate di foglie *bruscate* nei primi giorni di novembre e che non presentano ancora gli apoteci, mostrano sulla pagina inferiore numerosissimi e piccolissimi picnidi isolati, ipodermici, di 50-70 μ di diametro che in generale occupano le lacune corrispondenti alle camere stomatiche. Questi picnidi sono identici in tutti i loro caratteri a quelli che la *Stictis* forma nelle colture e che io aveva riferito provvisoriamente al gen. *Cytospora* Ehrenb. per la presenza di un corpo stromatico necessariamente formatosi sui terreni colturali, ma completamente assente nelle fruttificazioni che si trovano sulle foglie e che quindi, a causa anche di altri caratteri, sono ora da riportarsi al gen. *Phyllosticta* Pers. Le picnidiospore ialine, bacillari, di $\mu = 3\text{-}4 =$ 0,5-0,8 sono identiche a quelle dei picnidi ottenuti in coltura.

Le foglie che mostrano la *brusca* incipiente, cioè che hanno una macchia rosso-verdastra con limiti non ancora molto netti e che nella pagina inferiore presentano numerosi picnidi, poste in camera umida dopo 10 o 12 giorni (temper. 15°-16° C.) formano sulla pagina superiore i noti apoteci della *Stictis Panizzei*, ed è facile allora constatare la continuità del micelio originante le due fruttificazioni.

Sulle foglie *bruscate* da pochi giorni, nè su quelle con gli apoteci sempre attaccate alla pianta, mi è stato possibile di trovare il *Coniothyrium Oleae* Pollacci nè la *Septoria Oleae* Poll. (1).

La presenza dei picnidi all'inizio della malattia viene a spiegare il rapido diffondersi di quest'ultima quando si realizzino le speciali ed ancora ignote condizioni di germinazione delle picnidiospore. A questo riguardo devo far notare che le spore tanto dei picnidi formati in coltura come quelle derivate dai picnidi formatisi sulle foglie, per ora non hanno dato segno di germinazione poste sopra i più diversi terreni colturali, come pure sono completamente fallite sino ad ora le prove d'inoculazione eseguite con picnidiospore sopra foglie sane d'olivo *bruscato* della varietà non resistente alla malattia, o sopra foglie staccate dalla pianta e uccise con l'acqua bollente.

D'altra parte da osservazioni fatte sul luogo, è fuori di dubbio che i rapidi attacchi autunnali di *brusca* sono da attribuirsi alle picnidiospore le

(1) Cfr. Pollacci G., *Sulla malattia dell'olivo detta Brusca.* Atti dell'Ist. Bot. d. R. Università di Pavia, Ser. II, vol. IX.

quali si formano in grandissima quantità nei giorni caldi e umidi di autunno dal micelio che, derivato dalle ascospore, si diffonde come saprofita sulle foglie già attaccate superando la zona suberosa che i tessuti formano al limite dell' infezione precedente.

La durata in vita delle ascospore non è lunga; esse perdono la germinabilità, anche se conservate in luogo secco, dopo 7-8 mesi, costantemente dopo un anno. La resistenza alle basse temperature è pure debole, bastando un freddo di — 4° o — 5° C. per ucciderle. La forma ibernante è piuttosto rappresentata dal micelio assai più resistente e ricco di sostanze di riserva costituente lo stroma degli apoteci. La stessa facilissima germinabilità delle ascospore, che avviene su qualsiasi substrato nutritivo, e nell'asco stesso quando l'ambiente sia molto umido, ne fa dei germi pochissimo resistenti agli agenti nocivi esterni e d'altra parte ne indica l'attitudine eminentemente saprofitaria. Il micelio derivante dalla picnidiospora sembra invece esigere le condizioni di vita parassitaria, ciò che verrebbe a spiegare la singolare localizzazione della malattia, il suo andamento periodico in corrispondenza probabilmente delle condizioni di vegetazione della pianta ospite.

A questo riguardo accennerò a un fatto che ho potuto constatare con sicurezza, e cioè che esiste una relazione fra il grado di acidità dei succhi delle foglie e il grado di ricettività per il fungo. Così la varietà *Cellina* o *Nardò*, che non presenta ricettività per la *Stictis* altro che negli oliveti molto colpiti e sempre però in minor grado dell' *ogliarola*, conserva nelle foglie un'acidità superiore a quella mostrata da quest' ultima varietà nella quale il grado di acidità nelle foglie diminuisce col crescere della ricettività per la malattia.

Questa diminuizione sembra derivata, più che dai ripetuti attacchi di *brusca*, dalle proprietà speciali del suolo e del clima, come può rilevarsi dalla tabella seguente:

Varietà dell'olivo	MATERIALE ESAMINATO	Provenienza	Acidità totale espressa riferendosi all'acido solforico			Media
Ogliarola (non resistente)	foglie sane di piante *bruscate* . .	Lizzanello	0,019 %	0,025 %	0,022 %	0,022 %
	porzione verde di foglie *bruscate*	Id.	0,010 »	0,012 »	0,019 »	0,014 »
	foglie sane di piante non colpite in oliveto *bruscato*	Id.	0,019 »	0,020 »	0,025 »	0,021 »
	foglie sane di piante *mai bruscate* in regioni immuni . . .	Manduria	0,039 »	0,045 »	0,058 »	0,047 »
Cellina (relativamente resistente)	foglie sane di piante non colpite in oliveto *bruscato*.	Lizzanello	0,043 »	0,045 »	0,060 »	0,049 »
	foglie sane di piante *mai bruscate* in regioni immuni. . . .	Castelli	0,042 %	0,050 %	0,058 %	0,050 %

NB I numeri indicanti nella presente tabella l'acidità totale, hanno un valore soltanto comparativo.

Resta ora da determinare quali rapporti il grado di acidità delle foglie direttamente o come indice di altre modificazioni dei processi fisiologici normali della pianta ospite, abbia con la vita parassitaria del fungo e più particolarmente nel realizzare le condizioni favorevoli alla germinazione delle picnidiospore. Una tale questione alla quale è strettamente legata la ricerca di un metodo di lotta contro la malattia, sarà oggetto di ulteriori studi.

Istologia. — *Intorno ai reperti del dott. John Siegel sul ciclo dei corpi di Guarnieri* [1]. Nota di Giuseppe Riccioli, presentata dal Socio B. Grassi.

I corpi di Guarnieri furono oggetto di molti studi nel laboratorio diretto dal prof. Grassi; quivi nel 1893 se ne occuparono Ferroni e Massari e nel 1903 pubblicò sull'argomento una estesa Memoria A. Foà, sostenendo con molti fatti che, come avevano già accennato Ferroni e Massari, tali corpi non potessero ritenersi parassiti, senza escludere che i veri parassiti vi fossero contenuti.

L'anno successivo il dott. John Siegel pubblicava negli Atti dell'Accademia delle Scienze di Berlino una Nota dal titolo: *Beiträge zur Kenntnis des Vaccineerregers* (16 Juni 1904).

Il Siegel vuol dimostrare come, inoculando la cornea di conigli o cavie con pus vaccinico, si riesca ad infettare tutto il corpo dell'animale, e come in tutti gli organi interni, ma più specialmente nel fegato e nel rene, si riscontrino mediante opportuni preparati e a fortissimo ingrandimento microscopico, i corpi di Guarnieri in diverse fasi di sviluppo, assomigliandoli, in base alla forma e ai movimenti di cui sarebbero dotati, alle Gregarine e agli Emosporidi della malaria.

Il prof. Grassi nell'ottobre 1904 mi affidava l'incarico di controllare queste interessanti ricerche.

Dovetti cominciare col ripetere gli stessi esperimenti di Siegel attenendomi strettamente e con tutta l'accuratezza possibile ai suoi metodi e ai suoi consigli, sia per la tecnica microscopica, sia per il modo di esperimentare.

Lavorai su circa 60 conigli di specie comune e tutti molto giovani, condizione richiesta per favorire il buon esito dell'esperimento.

Nei primi tempi usavo innestare fortemente le diverse cornee, ma in seguito per suggerimento dello stesso Siegel, che nel gennaio 1905 pub-

[1] Lavoro eseguito nel laboratorio di Anatomia comparata della R. Università di Roma.

blicò sullo stesso argomento un lavoro molto esteso ([1]), mi valsi esclusivamente di iniezioni sottocutanee di pus vaccinico puro od allungato con un'uguale quantità di acqua distillata e sterile ([2]). Per poter ottenere ampie ed esaurienti prove mi procurai pus, che mi fu sempre gentilmente favorito, da diversi istituti vaccinogeni (dall' istituto diretto dal prof. Ottavio Leoni in Roma, dall' istituto municipale di Roma diretto dal prof. Santoro, dall' Institut Vaccinal Bacterio-thérapique di Berna; per una sola volta potei esperimentare col pus del Königl. Anstalt zur Gewinnung tierischen Impfstoffes di Berlino, inviatomi cortesemente dallo stesso Siegel).

Uccidevo i conigli con cloroformio, alcuni dopo un giorno, altri dopo 2-3 e più giorni fino a 9 giorni dopo l' iniezione; e d'ognuno osservavo prolungatamente e sempre a forte ingrandimento (oc. 8 comp. ob. 1,5 mm. Apocrom. imm. omog. Koristka, tubo alt. 16 mm.) in preparati a fresco e stabili: i reni, spesso il sangue, talora il fegato. I preparati stabili (ottenuti raschiando il rene) furono fissati, la maggior parte, soltanto coll'alcool assoluto e coloriti secondo i metodi tenuti dal Siegel e cioè coll'Ematossilina del Grenacher e l'Azzurro II, oppure coll'Azzurro I e l'Eosina (metodo Giemsa), raramente col metodo Heidenhain.

Cominciai questo lavoro quasi persuaso di dover riuscire a confermare la scoperta del Siegel, ma oggi, dopo le ricerche da me fatte, credo purtroppo di avere serie ragioni per dover dubitare fortemente della natura parassitaria di molte forme descritte dall'autore, e sopratutto per escludere che si possa per ora almeno parlare di un ciclo di sviluppo dei supposti parassiti del vaccino.

Risultati da me ottenuti.

I. *Dall'osservazione dei preparati a fresco.*

Il dott. Siegel, osservando i preparati di rene infetto ([3]) ha messo in rilievo dei corpicciuoli rifrangenti di forma arrotondata o a pera, o allungati, dotati di vivaci movimenti, a spinte o a salti simili a quelli di piccoli fla-

([1]) John Siegel, *Untersuchungen über die Aetiologie der Pocken und der Maul- und Klauenseuche.* (Abhandl. d. königl. Preuss. Akad. d. Wissensch., 1903).

([2]) Essendomi rivolto al Siegel per delucidazioni in proposito, egli, onde assicurarmi il risultato migliore, mi consigliò gentilmente di aggiungere al pus acqua distillata.

([3]) Per brevità dirò semplicemente rene infetto, quando esso proviene da coniglio innestato o iniettato con pus vaccinico, e rene sano quando proviene da coniglio a cui non sia stata praticata alcuna operazione.

gellati; le forme più grandi, a pera allungata, ripiegano su sè stesse la parte assottigliata come può fare l'indice di una mano [1].

Egli attribuisce non poco valore a questi fenomeni, anzi, a suo dire, sono quasi la prova migliore per definire con tutta certezza protozoi (sporozoi o flagellati) i detti corpiccioli. Avvalora poi i suoi criteri affermando che simili fatti non si presentano mai nei preparati a fresco di rene sano.

In vero osservando questa specie di preparati a fresco si riscontrano facilmente corpiccioli rotondi rifrangenti: essi circolano in diversi sensi, si presentano isolati o a gruppi di due, di tre, di quattro.

Se si ha la pazienza di prolungare l'osservazione, non è difficile rilevare i corpi allungati in forma di pera raggiungenti i 2 μ di cui parla estesamente Siegel. Sono ingrossati ad una estremità e all'altra molto assottigliati, terminanti ad uncino che spesso parrebbe prolungato a guisa di sottilissima coda. Questi sono meno rifrangenti di quelli rotondi, e a volte sembra vedere nel loro corpo come una o due macchiette che a tutta prima si potrebbero supporre nuclei e così infatti sono state interpretate.

Si muovono a piccolissimi intervalli di tempo e difficilmente si spostano dal punto in cui si sorprendono: si aggirano attorno a loro stessi in tutti i sensi e complicatamente, ma il movimento principale da potersi ascrivere a loro caratteristica è quello che il Siegel e il prof. Schulze hanno descritto, quale, cioè, può fare l'indice di una mano distendendosi e ripiegandosi celeramente su sè stesso. Questi corpicciuoli a forma di pera allungata difficilmente si osservano isolati, per lo più sono a gruppi di due o tre.

Molte volte tentai di colorire a fresco queste forme coll'Azzurro II, come il Siegel suggerisce, ma non ottenni mai una colorazione soddisfacente.

Questo è quanto di più importante io ho potuto osservare coll'esame a fresco dei reni infetti. Per precisare il significato di questo reperto occorreva verificare se nulla di simile si osservasse esaminando allo stesso modo i reni sani. Tale questione mi fu ripetutamente messa innanzi dal prof. Grassi, ed io, mio malgrado, non potei dargli una risposta esauriente che molto tardi.

I preparati che si ottengono aggiungendo acqua distillata (o Azzurro II se si vogliono colorire) a un po' di raschiatura di rene, per quante precauzioni si usino, non si prestano ad essere osservati in modo soddisfacente ad un fortissimo ingrandimento.

Il muovere di continuo la vite micrometrica del microscopio, mentre l'obbiettivo dello stesso sfiora il coprioggetti, e le correnti stabilite dall'acqua distillata aggiunta alla sostanza renale sono due cause inevitabili e sufficienti per mettere in moto ogni più piccola particella che viene a trovarsi libera nel preparato.

[1] Il prof. F. E. Schulze conferma i dati di Siegel nel Berliner Klin. Wochenschr., 1905, n. 21.

Quale fiducia quindi si può avere dei diversi movimenti di tanti corpiccioli che si presentano sotto il campo microscopico? E quanta sicurezza della forma di questi corpi trattandosi di preparati ottenuti per raschiamento? Wasielewski contro questo metodo di esperimentare e di osservare così si esprime (1):

« La tecnica preferita dal Siegel nella osservazione dei preparati a fresco, aggiungere cioè acqua distillata al sangue o ai succhi ed elementi organici, è adatta ad introdurre nei preparati stessi tutti i possibili prodotti artificiali e le più svariate forme derivanti dalla frammentazione delle cellule. Se anche una parte dei corpi descritti dal Siegel dovessero appartenere, cosa che rimane da dimostrare, al ciclo di sviluppo dei Protozoi di cui egli vuol parlare, tuttavia rincresce che il Siegel neppure una volta sia riuscito a differenziare nettamente i pretesi suoi corpi dai prodotti di frammentazione delle cellule e dei corpuscoli sanguigni rossi ».

Oltre a ciò io per mio conto ho potuto notare:

a) Il Siegel suggerisce le iniezioni di pus vaccinico per ottenere reni molto infetti: ma a me non è stato mai possibile rilevare alcuna differenza d'infezione tra rene e rene, e ciò nemmeno quando paragonavo il rene di un coniglio fortemente iniettato (16 cm^3. di pus) e quello di un altro semplicemente inoculato alla cornea.

b) Esaminando reni sani per controllare le osservazioni sugli infetti, a volte rivedevo tutto quanto avevo osservato nei reni infetti, a volte invece qualche rara forma e molto dubbia; in breve tempo non fui più capace di trovare una differenza tra i preparati positivi e quelli che avrebbero dovuto essere negativi.

Dovetti dibattermi tra le incertezze per lungo tempo, controllare, prolungare le osservazioni, ma in conclusione dall'esame a fresco dei preparati nulla potei ricavare che parlasse in favore della scoperta del Siegel e i due fatti a cui or ora ho accennato, per me di massima importanza, dandomi un concetto sempre più esatto dei fenomeni osservati, mi decisero fermamente a cambiar metodo d'investigazione.

II. *Dall'osservazione dei preparati stabili.*

Mi posi allora con attività allo studio dei preparati stabili, convinto che soltanto da questi avrei potuto ottenere quei risultati sicuri, che mi avrebbero permesso di risolvere la questione.

Di ogni coniglio che io aveva operato, oltre ai preparati a fresco, aveva allestito preparati stabili, colorati. Presi pertanto ad esaminare tutti questi

(1) Dr. Th. v. Wasielewski, *Ueber die Technik des Guarnierischen Impf-experimentes und seine Verwendung zum Nachweis von Vaccineerregern in den inneren Organen von Impftieren.* Münchener medizinischen Wochenschrift, N. 25, 1905.

preparati e senz'altro cominciai a seguirli con un certo ordine, cioè a seconda della quantità di pus iniettato e del numero dei giorni trascorsi dopo l'iniezione.

Procedendo in questo modo io aveva fiducia di poter rilevare con sicurezza non solo la presenza dei parassiti, ma anche i loro diversi stadi di sviluppo.

Impiegai diverso tempo in questo lavorìo ma, purtroppo, nulla di ciò che mi aspettavo potei ottenere e le mie continue osservazioni a poco per volta finirono coll'indurmi alla seguente domanda: l'ottenere o no un preparato positivo, dipende forse dalla minore o maggiore delicatezza usata nel raschiamento del rene piuttosto che dalla iniezione di pus vaccinico? Siegel infatti, trova più suscettibili alle infezioni i conigli più giovani e, veramente, i reni giovani si raschiano più facilmente dei vecchi come più facilmente per quanto io ho osservato, si disgregano e si spezzettano le loro cellule. Ad un ragionamento dello stesso genere ricorre il dott. A. Carini per dimostrare erronea la Nota di Bonhoff sullo *Spirochaete vaccinae* (Berlin. Klin. Wochenschr. N. 36, 1905) (1).

Sarebbe dunque fondato il mio dubbio? Se fosse fondato dovrei ottener risultati positivi anche con reni sani. Mi accinsi a questa prova ed ecco infine a quale convinzione sono pervenuto.

Indipendentemente da qualsiasi infezione di pus vaccinico, a mio credere, nei preparati di rene di un qualunque coniglio, si può trovare una qualunque o anche alcune, secondo il caso, di quelle forme che il Siegel ascrive ai parassiti dei protozoi del vaccino.

Nei miei preparati stabili tanto di reni sani, che di reni infetti, man mano ebbi occasione di riscontrare quasi tutte le figure che si vedono nelle fotografie della tavola I del lavoro in esteso del Siegel sopra citato.

Coll'ematossilina del Grenacher unita all'Azzurro II, colorazione adottata a preferenza dal Siegel, si vedono comunissimi, in qualunque preparato, i corpi rotondi, di cui si è detto, fortemente coloriti in azzurro e circondati da un alone chiaro (vedi fig. 2, tav. I, Siegel). Si trovano isolati o a gruppi di 2 fino a 8 irregolarmente uniti e di diverse dimensioni. Si riscontrano del pari corpi marcatamente a forma di pera, coloriti intensamente e anche essi circondati da un alone chiaro; altri della stessa forma e della stessa intensità di colore, ma più piccoli e uniti a due ed infine altri svariati tipi di corpi in cui si possono identificare tutti i corpiccioli designati dal Siegel.

Ciò che però non ho potuto mai vedere nei miei preparati, sono le così dette spore rappresentate dall'autore con le fig. 35, 36, 39 della tav. I del suo lavoro; ma dubito molto che esse possano servire ad invalidare i risultati delle mie osservazioni.

(1) Dott. A. Carini, *Sind die Vaccineerreger Spirochäten?* Centralblatt f. Bakt. Paras. u. Infekt. Bd. 39. Heft 6. 1905.

Le fotografie del Siegel per quanto ben fatte non arrivano a darci quella idea chiara degli oggetti osservati, che è necessaria e indispensabile per un sì delicato argomento, ma tuttavia dal loro insieme ci si può formare un concetto almeno nella parte essenziale. Or bene, mi duole di dover constatare che io non arrivo a rilevare in esse quel graduale ciclo di sviluppo del parassita che lo stesso Siegel ha schematizzato colle figure 7, 8, 9 della sua prima Nota e ripetuto più chiaramente colle figure a, b, c, d, e, nella sua recente Nota [1].

D'altra parte non arrivo a completare la deficienza delle fotografie del Siegel collo studio dei miei preparati.

Io, ripeto, tanto nei reni infetti come nei non infetti, vedo sempre le medesime figure, gli stessi corpiccioli in maggiore o minor numero; a me sembrano prodotti artificiali o più esattamente forme prodotte dal disgregarsi e dallo spezzettarsi delle cellule, causa il raschiamento e lo strisciamento della sostanza renale sul vetro, che sono i metodi indicati dal Siegel. In nessun modo sono riuscito a modificare questo mio convincimento.

Fra tutti i preparati infetti, che ho esaminato, ne ho però trovati due, due soltanto, che si mostrano veramente diversi da tutti gli altri. Ciò che li distingue dagli altri è la presenza di piccoli corpi sottilissimi e allungati a guisa di un ago, che nella parte leggermente ingrossata hanno due distinti nucleetti.

Protozoi trovati in un rene di coniglio inoculato alla cornea da tre giorni, copiati con la camera lucida (Oc. 8 comp. ob. 1,5 mm. Aproc. imm. Koristka) e poi ingranditi 3 volte in dimensioni.

Essi raggiungono la lunghezza di 3 μ., e credo che corrispondano ai corpi rappresentati dalla fig. 4 della tav. I del lavoro in esteso del Siegel.

Li ho ottenuti, come ho detto, in preparati a secco, coloriti coll'eosina e l'azzurro I; il loro colore è leggermente turchino, mentre i nuclei sono d'un bel rosso paonazzo. Sono così caratteristici che senza il più lontano dubbio si definiscono per esseri vivi.

Il coniglio, a cui apparteneva il rene dal quale ricavai i preparati in discorso, era stato soltanto inoculato alle cornee e ucciso dopo tre giorni con un colpo alla nuca: condizioni queste che, secondo il Siegel, non sono le migliori per ottenere reni molto infetti.

[1] Mediz. Klinik, N. 18, 1905.

Nonostante che in tanti esperimenti io avessi fatto ogni possibile per ottenere preparati ricchi di parassiti, non potei mai avere simili figure in nessun altro rene.

Infettai ancora altri conigli con la semplice inoculazione e li uccisi al terzo giorno con un colpo alla nuca; ma invano, non trovai mai più niente di simile.

V'ha di più: ho detto che posseggo solo due preparati infetti a questo modo; ebbene essi sono i soli infetti fra tanti che ricavai dallo stesso rene.

Posso io dunque asserire che le forme da me trovate appartengano al *Cytoryctes Vaccinae?*

Non me ne sento autorizzato.

E le figure trovate dal Siegel, sono veramente protozoi appartenenti al ciclo del *Cytoryctes*?

Prima di tentare di rispondere a questa domanda, volli ripetere ancora una volta un esperimento che mi era stato suggerito dal prof. Grassi.

Con reni di conigli iniettati e uccisi al quinto giorno inoculai le cornee di altri; agli occhi di quest'ultimi non comparvero pustole, ma si rese manifesto semplicemente, in qualche caso, un leggiero appannamento della cornea.

Al quarto giorno di questa operazione praticai alle cornee degli stessi conigli altre inoculazioni, ma però di pus vaccinico: questa volta già alla fine del secondo giorno comparvero le pustole. Si poteva da ciò indurre che la prima inoculazione, col rene infetto, non aveva vaccinato l'animale.

In conclusione adunque ogni mia ricerca ed esperimento m'indusse sempre più a credere fondato il mio dubbio e, stando pure alle osservazioni sul sangue dei conigli infetti, delle quali dopo il recente lavoro di Wasielewski [1] non occorre più occuparci, mi riaffermai saldamente nel mio convincimento che cioè: *i corpiccioli designati dal Siegel quali protozoi del vaccino, sono invece, in grandissima parte, prodotti artificiali della tecnica istologica tenuta dall'autore. Alcuni di essi però, molto differenti dai corpuscoli di Guarnieri, rappresentano certamente protozoi che allo stato attuale delle nostre ricerche non si possono senz'altro giudicare specifici del vaccino.*

Prima di chiudere questo brevissimo cenno delle mie ricerche, mi pare opportuno di dire ancora una parola intorno a un ultimo esperimento che ho fatto.

Dilacerai per bene e pestai la quarta parte circa di un rene infetto, che avevo estratto, dall'animale ucciso, con tutte le precauzioni possibili, e lo iniettai, diluito con acqua distillata sterile, a un coniglio sano. Al terzo giorno dopo di questa operazione, inoculai le cornee di questo coniglio con

[1] Wasielewski, *Ueber die Technik des Guarnierischen* etc. Münchener medizinischen Wochenschrift N. 25, 1905.

pus vaccinico, ma non comparvero mai in esse nessuna traccia di pustola, nè il più lieve appannamento. Ora mettendo in correlazione questo fatto coll'esperimento che mi aveva suggerito il prof. Grassi, testè accennato, ne induco che un coniglio *inoculato* (alla cornea) con rene infetto non si vaccina, mentre *iniettato* (sotto cute) con rene infetto resta vaccinato.

Io non intendo discutere l'importanza di questi fenomeni, ma trovo però che i due esperimenti in discorso potrebbero avere una spiegazione comune se si volesse ammettere che l'azione vaccinante del rene consistesse in una sostanza chimica che dirò x. Così infatti si avrebbe che la quantità di x contenuta in un rene infetto sarebbe tanto scarsa che un frammento di questo (mercè la sola inoculazione alle cornee) non basterebbe a rendere immune un coniglio, mentre lo renderebbe tale la quarta parte circa d'un rene infetto (mediante iniezioni sottocutanee) (1).

Patologia vegetale. — *Intorno ad un caso di emiparasitismo del Rhacodium cellare* Pers. Nota del dott. Vittorio Peglion, presentata dal Socio G. Ciamician.

Nelle vecchie cantine ove le regole enologiche sieno più o meno completamente trascurate, sviluppasi frequentemente una caratteristica produzione muffacea che riveste di un fitto ma soffice feltro bruno le doghe delle botti, gli arnesi di legno, le bottiglie conservate a lungo. È questo il *Rhacodium cellare* Pers., di cui si trovano frequenti cenni negli antichi autori georgici; tuttavia fu Persoon a definirne la natura fungina e successivamente parecchi micologi ne illustrarono sommariamente la struttura. E. Fries (1829) fu il primo a segnalare la presenza di speciali fruttificazioni in base alle quali propose l'istituzione di un nuovo genere (*Zasmidium*) in cui collocare questo fungo sino allora ritenuto sterile. Tuttavia lo Schroeter (2) che fece oggetto di accuratissimo studio la muffa delle cantine (1884) non riuscì ad osservare le forme di fruttificazione evoluta segnalata da Fries, bensì descrisse la formazione di speciali fruttificazioni conidiali e la germinazione dei conidi

(1) Mentre la presente era in corso di stampa, ho ricevuto una brevissima Nota del dott. Siegel della quale qui non tengo conto sia per i risultati alquanto diversi dai precedenti a cui è pervenuto l'A., sia perchè la Nota in discorso non mi costringe a modificare le mie conclusioni. Tornerò sopra di essa in un prossimo lavoro.

(2) Nell'ultimo fascicolo dei C. R. de l'Académie des Sciences (20 nov. 1905) il Guégen pubblica una interessante Nota *Sur la structure et l'évolution du Rhacodium cellare*. Cita il lavoro dello Schroeter come pubblicato nel 1893. Non conosco tale lavoro, bensì quello dello stesso Autore: Schröter, *Bemerkungen über Keller- und grabenpilze*, Jahresber., der Schl. Ges. etc. LXI, 1884, di cui evvi un ampio riassunto in Botan. Centr. XXIII, pag. 174.

stessi, che permettono di riavvicinare questa crittogama ai generi *Cladosporium* od *Hormodendron*, fra gl' ifomiceti.

Nell'*habitat* normale il *Rhacodium cellare* può considerarsi come forma saprofitaria tipica. Sono indotto a ritenere che esso, al pari degl' ifomiceti congeneri suddetti, possa in determinate circostanze invadere organi vegetali in vita latente o rallentata. Difatti, da osservazioni continuate per circa 14 mesi e con materiale di diversa provenienza, mi resulterebbe di dover ritenere come una forma speciale di *Rhacodium cellare* una crittogama determinante una speciale e frequente alterazione delle castagne che proporrei di indicare col nome di *nerume*. Se il nome di *mal dell' inchiostro* non servisse a designare di già una particolare malattia del castagno, esso sarebbe assai appropriato per specificare l'alterazione dei frutti di questa pianta, provocata dalla crittogama anzidetta.

Questa alterazione, sebbene comune e assai dannosa, non è ricordata od appena di sfuggita nei recenti trattati sulla coltivazione del castagno: il Piccioli che ha radunato così ricca messe di dati nella sua recente monografia, non fa cenno alcuno di questo malanno. H. Blin vi accenna appena, rilevando che il numero delle castagne guaste aumenta col prolungarsi della loro conservazione; in circostanze ordinarie, egli osserva, il tegumento esterno del frutto non indica che la massa cotiledonare sia alterata, mentre scoitecciati i frutti stessi appaiono parzialmente o totalmente anneriti. Il Blin si limita a riportare l'asserzione del Debray secondo il quale il malanno sarebbe dovuto alla famigerata *Pseudocommis vitis*.

Basta invece l'esame sommario di una sezione praticata attraverso ad un frutto annerito, per osservare costantemente una fitta rete miceliale percorrente gli spazi intercellulari dei tessuti cotiledonari. Questo micelio ialino negli strati interni, imbrunisce verso la periferìa del frutto.

È facile ottenere delle colture pure, partendo dal micelio stesso. Basta prelevare colle dovute precauzioni di asepsi, dei frammenti di tessuto annerito e trasportarli sia in gelatina nutritiva, sia sopra fette di bietola, od altro substrato analogo debitamente sterilizzato. Si ottiene in breve tempo un rigogliosissimo micelio che occupa l' intero lume dei tubi di coltura. Trapiantando dei frammenti di micelio, colle necessarie cautele, si ottengono facilmente delle colture pure del fungo.

Collocando in camera umida le castagne annerite, ha luogo la stessa abbondante produzione miceliale che ricopre per uno strato di qualche centimetro di spessore i frutti stessi. Nei magazzini di conservazione delle castagne è frequente questo ammuffimento spettacoloso che costringe talvolta a disfarsi di quantitativi assai ingenti di frutta, divenute inette al consumo.

Tanto in un caso come nell'altro, il micelio dapprima bianco argentino, eretto, assume a poco a poco una colorazione grigia indi bruno-*foncée*; esso diviene fragile e si scinde in frammenti irregolari se urtato. In substrati

poveri di materie nutritive, il micelio si affloscia rapidamente e si ricopre di una tenue efflorescenza bianca che poscia diviene bigia.

L'esame microscopico rivela una struttura che presenta una strettissima analogia con quella del micelio di *Rhacodium cellare*, quale lo Schröter descrisse sino dal 1884. È un aggregato di ife che si ramificano e si aggrovigliano; le ramificazioni si staccano ad angolo acuto od anche ortogonalmente. Le ife stesse misurano circa 4-5 μ. Giovani esse posseggono una parete ialina, liscia, che diventa bruna e verrucosa coll'invecchiare. L'estremità delle ife stesse nella maggior parte dei casi si presenta lievemente rigonfiata, bernoccoluta. Le ife stesse diventano man mano notevolmente fragili. Accade di constatare assai di frequente il fenomeno osservato dal compianto Berlese nelle ife di *Cladosporium*, il prolungamento cioè delle ife adulte e brune mediante emissione di una ifa prima incolore e che si differenzia frequentemente in ifa conidiofora.

La formazione dei conidiofori è specialmente abbondante sui substrati poveri di materiali plastici. All'apice delle ife o lateralmente compaiono delle ramificazioni, semplici o composte, al cui apice si differenziano delle catenule di conidi, così da richiamare alla mente le fruttificazioni dei *Cladosporium Hormodendron*, *Cladotrichum*, ecc.

Abbandonando lungamente a sè le colture, ovvero i frutti serbati in camera umida, l'efflorescenza miceliale si attenua fino a scomparire. Praticando allora delle sezioni sulle fette di bietole o su frammenti di cotiledoni, esse rivelano all'esamemi croscopico una struttura analoga a quella delle croste miceliali di *Dematium* studiate da Berlese: nella zona esterna prevalgono delle cellule incistate a parete spessa che stentano a ritornare in vita attiva; questi elementi dissociati giacciono in mezzo ai residui del substrato, che sono alla lor volta percorsi da filamenti miceliali riuniti a cordoncini, o a pseudoparenchima, bruni o ialini. Le sezioni condotte su castagne invecchiate in camera umida indurrebbero a considerare le stesse come sclerozi.

Nelle prime fasi dell'infezione, sebbene tutta la massa di tessuto cotiledonare annerito si dimostri percorsa dal micelio la fecola di cui sono infarcite le cellule, non presenta alcuna alterazione. L'annerimento dei tessuti è dovuto ad un precipitato amorfo di colore nero bluastro, analogo a quello che si osserva nei tessuti carichi di corpi a funzione tannica, che abbiano subita l'azione di ossidari.

Sembra difatti che questo parassita sia capace di segregare diastasi di questo genere: triturando delle colture pure con sabbia, l'estratto acquoso imbluisce la tintura di guaiaco. È probabile quindi che a tale secrezione debba attribuirsi l'annerimento caratteristico dei frutti invasi, essendochè il succo cellulare contiene notevole quantità di tannini; il saccarosio servirebbe di alimento di predilezione al parassita stesso, che probabilmente agisce sugli amilacei soltanto dopo esaurite le riserve zuccherine. Dà invece risultati

negativi la reazione di Gosio per la ricerca dei veleni fenolici, pellagrogeni.

Il micelio di questa forma di *Rhacodium cellare* è frequentemente assalito e distrutto da una crittogama parassita, la *Papulospora sepedonioides*. Da ragguagli e confronti che devo alla benevolenza del chiarissimo prof. P. A. Saccardo, sembrerebbe che quest'ultimo caratteristico miceta non fosse stato prima d'ora segnalato in Italia. Mi limito ora a questo cenno, riserbandomi di riferire in altra circostanza le osservazioni che sto proseguendo sulla biologia di questa *Papulospora*, che offre non pochi punti di analogia colle *Sporebulbilli* descritte da Mattirolo e dal Berlese. I caratteri sporologici di essa avevano richiamato alla mente una specie dubbia, *Urocystis* (?) *italica* (Sacc. e Speg.) descritta anni or sono da Saccardo e Spegazzini. La frase diagnostica è tale difatti da stabilire una stretta analogia tra le castagne colpite da *nerume* e quelle alberganti l'*Urocystis* (?) predetta. L'esame dell'esemplare originale cortesemente inviatomi dal chiaro prof. Saccardo esclude questa supposizione, pur lasciando non pochi dubbi circa la possibile identità di questa crittogama con altre specie di papulospore.

Da non poche indagini praticate presso persone esperte, credo di poter dedurre che quest'alterazione delle castagne — talune volte disastrosamente diffusa — proceda da infezione che accade durante la custodia dei frutti stessi in cantine o magazzeni umidi, ove il *Rhacodium cellare* trovi condizioni particolarmente favorevoli di sviluppo. Probabilmente coll'assoggettare i locali destinati alla conservazione delle castagne a suffumigi con anidride solforosa o con vapori di formalina, si riescirebbe a distruggere le formazioni miceliali ivi esistenti: sto eseguendo attualmente delle prove con vari antisettici, onde precisare entro quali limiti la pratica possa valersi di essi per questo scopo.

Patologia vegetale. — *Morìa di piantoni di gelsi cagionata da Gibberella moricola (De Not.) Sacc.* Nota del dott. Vittorio Peglion, presentata dal Socio G. Ciamician.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

V. C.

INDICE DEL VOLUME XIV, SERIE 5ª. — RENDICONTI

1905 — 2° Semestre.

INDICE PER AUTORI

A

Agamennone. « Sismoscopio a doppio pendolo orizzontale per terremoti lontani ». 681.

Aggazzotti. « Azione dell'ossigeno nel malessere prodotto dalla rarefazione dell'aria. Esperienze fatte sopra di un orang-utan ». 94.

— « Azione dell'anidride carbonica nel malessere prodotto dalla rarefazione dell'aria. Esperienze sopra di un orang-utan ». 180.

— Azione simultanea dell'O_2 e CO_2 nel malessere prodotto dalla rarefazione dell'aria. Esperienze sopra di un orang-utan ». 256.

— « Esperienze fatte sull'uomo respirando contemporaneamente CO_2 e O_2 alla pressione barometrica di 122 ^{mm}, corrispondente all'altitudine di 14,582 metri ». 290.

Alagna. V. *Mameli.*

Almansi. « Sul principio dei lavori virtuali in rapporto all'attrito ». 414.

Anderlini. V. *Nasini.*

Angeli e Angelico. « Una nuova reazione della biossiammoniaca ». 411.

— e Castellana. « Sopre alcuni composti azotati ». 657.

Angeli e Maragliano, « Sopra la nitrazione delle ammine ». 127.

Angelico. « Sopra gli ammino e diazopirroli ». 167.

— V. *Angeli.*

Azzarello. « Azione dell'idrossilammina e dell'α-benzilidrossilammina sull'etere trimetilossicomenico ». 162.

— « Sopra alcuni chetoni pirazolinici ». 229.

— « Azione del diazometano sull'etilene e sul diallile ». 285.

B

Balbiano. « Azione della soluzione acquosa di acetato mercurico sui composti olefinici ». 411.

Barbieri. V. *Reina.*

Bargellini. « Prodotti di condensazione dell'acido rodanico colle aldeidi ». 618; 688.

— « Sopra alcuni derivaii solfonici dell'anidride naftalica ». 618.

Bassani. Ringrazia per la sua elezione a Socio nazionale. 464.

Battelli. « Resistenza elettrica dei solenoidi per correnti di alta frequenza ». 660.

— e Stefanini. « Sulla natura della pressione osmotica ». 3.

Bellucci e Clavari. « Sull'ossido superiore del nichelio ». 234.

Bertrand M. Ringrazia per la sua elezione a Socio straniero. 464.

Bianchi. « Sulla deformazione dei paraboloidi ». 359.

Blanc. « Sui costituenti radioattivi dei sedimenti di Echaillon e Salins Moutiers ». 322.

Blaserna (Presidente). Presenta un'opera del prof. Duhem del quale comunica una lettera. 480.

— Comunica i ringraziamenti dei Soci e Corrispondenti di nuova nomina. 464; 629.

— Da annunzio della morte del Socio nazionale *Scarabelli Gommi Flamini*, dei Soci stranieri *von Richthofen* e *Thalèn*, e commemora quest'ultimo. 464; 478.

— Informa la Classe del dono fatto all'Accademia dalla sorella del Socio *Ferrero*, di varie memorie del defunto accademico. 634.

— Riferisce sulle Memorie dei dottori *Tieri*, *Gianfranceschi* e *Puccianti*. 463.

Bongiovanni. « I corpi del Negri e l'infezione rabida da virus fisso a lento decorso ». 454.

Borzì. « Commemorazione del Socio nazionale *Delpino* ». 464.

Brunelli. « Sulla struttura dell'ovario dei Termitidi ». 121.

— « Sulla distruzione degli oociti nelle regine dei Termitidi infette da Protozoari, ed altre ricerche sull'ovario degl'insetti ». 718.

Bruni e Padoa. « Sulle condizioni di precipitazione e di soluzione dei solfuri metallici ». 525.

C

Caldarella. V. *Palazzo*.

Canavari. Ringrazia per la sua elezione a Corrispondente. 464.

Cannizzaro. Offre due volumi a nome del prof. *Moissan* e ne parla. 481.

Capelli. « Sulle formole generali di addizione delle funzioni ϑ di più argomenti ». 59.

Carapelle. V. *Palazzo*.

Carpini. « Sull'effetto fotoelettrico del Selenio ». 667.

Carrasco. « Di un nuovo metodo per l'analisi elementare delle sostanze organiche ». 608.

— e Plancher. « Nuovo metodo per determinare il carbonio e l'idrogeno nelle sostanze organiche a mezzo dell'incandescenza elettrica ». 528; 613.

— V. *Plancher*.

Castellana. « Trasformazione dei pirroli in derivati del pirazolo ». 242.

— e D'Angelo. « Sopra alcuni diazoindoli ». 145.

— V. *Angeli*.

Cavatorti. V. *Tenchini*.

Cerruti (Segretario). Dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti. 481; 635.

— Presenta le pubblicazioni dei Soci: *Berthelot*, 480; *De Lapparent*, 534; *Haeckel*, *Helmert*, *Lockyer*, *Lorenzoni*, 480; *Mattirolo*, 480; 634; *Noether*, 480; *Pascal*, 480; 634; *Pflueger*, *Taramelli*, 480; dei signori *Amodeo*, *Guidi C.*, *Martelli*. 480.

— Fa particolare menzione delle pubblicazioni inviate dall'Università di Chicago. 480; dalla Società delle scienze di Gottinga e dalla vedova del dott. *Ceradini*. 634.

Checchia-Rispoli. « Sull'Eocene di Chiaromonte-Gulfi in provincia di Siracusa ». 528.

Chella. « Su d'un apparecchio per la misura assoluta del coefficiente di attrito interno del gas ». 23.

— « Misura del coefficiente d'attrito interno dell'aria a bassa temperatura ». 584.

Chistoni. « Risultati pireliometrici ottenuti dal 3 luglio al 21 agosto 1902, al R. Osservatorio Geofisico di Modena ». 76.

Ciamician e Silber. « Azioni chimiche della luce ». 375.

Cingolani. V. *Ulpiani.*
Ciusa. V. *Minunni.*
Clavari. V. *Bellucci.*
Clerici. « Apparecchio per la separazione meccanica dei minerali ». 585.

D

Dalla Vedova. « Commemorazione del Socio straniero *von Richthofen* ». 629.
D'Angelo. V. *Castellana.*
Dell'Agnola. « Sulle funzioni intiere trascendenti ». 342.
Del Re. « Sulle focali di Minding ». 386.
Dorello. « Il comportamerto del nervo vago nella sua porzione intratoracica ed addominale ». 103.

E

Enriques. « Della degenerazione senile nei Protozoi ». 351.
— « Ancora della degenerazione senile negli Infusorî ». 390.
— « Della circolazione oscillante nella *Phoronis psammophila* ». 451.

F

Feliciani. « Radioattività dei fanghi di diverse sorgenti minerali del Lazio ». 584; 674.
Ferrari. « Intorno allo spezzamento delle linee parallele alle curve piane algebriche ». 275.
Ferro. « L'acqua nell'heulandite di Montecchio Maggiore ». 140.
Foà A. « Due nuovi Flagellati parassiti ». 542.
Fubini. « Sulle coppie di varietà geodeticamente applicabili ». 315.

G

Giambelli. « Le varietà rappresentate per mezzo di una matrice generica di forme e le varietà generali dei sistemi lineari proiettivi di forme ». 501; 570; 660
Gianfranceschi. È approvata la stampa della sua Memoria: « La velocità dei joni prodotti da una fiamma ». 463.
Gorini. « Sulla flora bacterica del formaggio di Grana ». 396.
Gosio. « I telluriti e seleniti come rivelatori d'inquinamenti batterici ». 188.
Grassi U. « Le emanazioni del radio aumentano la conduttività dell'acqua ». 281.
Groth. Ringrazia per la sua elezione a Socio straniero. 464.

K

von Koelliker. Annuncio della sua morte. 629.

L

Levi E. E. « Sui gruppi transitivi dello spazio ad *n* dimensioni ». 133; 214.
Levi G. e Voghera. « Sopra la formazione elettrica degli iposolfiti ». 433.
— V. *Nasini.*
Levi-Civita. Ringrazia per la sua elezione a Corrispondente. 464.
— « Sulle funzioni di due o più variabili complesse ». 492.
Levi-Malvano. « Gli idrati di solfato di berillio. 502.
Lieben. Ringrazia per la sua elezione a Socio straniero. 629.

M

Maggi. « Sull'interpretazione del nuovo teorema di Volterra sulla teoria dell'elasticità ». 409.
Magini. « Influenza degli orli sulla capacità elettrostatica dei condensatori ». 681.
Mameli. « Posizione dei gruppi $-NO_2$ ed $-NH_2$ nei mononitro- ed amminoderivati dell'aldeide e dell'acido piperonilici ». 424.
— « Reazioni per determinare la posizione dei gruppi $-NO_2$ e $-NH_2$ nei mononitro- ed amminoderivati dell'aldeide e dell'acido piperonilici ». 510.

MAMELI. « Sull'etere etilico triclorurato 1-2-2 ». 587.
— e ALAGNA. « Azione dell'ioduro di magnesiopropile sul piperonal ». 170.
MASCARELLI. « Di alcuni sali doppi che i derivati jodilici formano col cloruro e col bromuro di mercurio ». 199.
MATTIROLO. « Sulla Flora ipogea del Portogallo ». 384.
MILLOSEVICH. Fa omaggio di un lavoro dell'ing. *Tonetti* e ne discorre. 481.
— « Osservazioni astronomiche fatte a Tripoli d'Occidente nell'occasione dell'eclisse totale di sole del 30 agosto 1905 ». 399.
— « Osservazioni della nuova cometa Schaer fatte all'equatoriale di 39 cm. dell'Osservatorio astronomico al Collegio Romano ». 569.
MINUNNI. « Nuovo metodo generale di sintesi di derivati del pirazolo ». 414.
— e CIUSA. « Nuove ricerche sui derivati idrossilamminici dei chetoni del tipo R . CH : CH . CO . CH : CH . R ». 420.
— Sull'ossidazione delle aldossime aromatiche con nitrito di amile ». 518.
MOSSO. « Contributo alla fisiologia dei muscoli lisci ». 570.

N

NASINI e LEVI G. « Sulla radioattività della sorgente Anticoli-Fiuggi ». 411.
— — e ANDERLINI. « Sulla radioattività dei soffioni boraciferi della Toscana e sulla quantità di emanazione in essi contenuta ». 70.
NOÈ. « Un nuovo genere appartenente alla famiglia Chironomidae ». 114.
— « Contribuzioni alla conoscenza del sensorio negli insetti ». 721.

O

OTTOLENGHI. « Sull'ergosterina ». 618; 697.
— « Su una nuova reazione colorata della colesterina ». 618.

P

PADOA. « Osservazioni sulla pretesa radioattività dell'acqua ossigenata ». 43.
— V. *Bruni*.
PALAZZO. « Azione dell'idrossilammina sull'etere dimetil-piron-dicarbonico ». 156; 244.
— e CALDARELLA. « Sopra alcuni derivati azotati dell'acetil-carbinolo ». 151.
— e CARAPELLE. « Azione dell'idrossilammina sull'etere diacetil-malonico ». 287.
— e SALVO. « Azione dell'idrossilammina dell'etere acetil-malonico ». 252.
PANICHI L. « Contributo sperimentale alla conoscenza della eredità nella infezione pneumococcica latente ». 107; 191.
PANICHI U. Invia per esame la sua Memoria: « Sulle variazioni dei fenomeni ottici dei minerali al variare della temperatura ». 629.
PEANO. Ringrazia per la sua elezione a Corrispondente. 464.
PEGLION. « Alterazioni delle castagne, cagionate da Penicillium glaucum ». 45.
— « La rogna o tubercolosi del Nerium oleander ». 462.
— « Intorno ad un caso di emiparasitismo del Rhacodium cellare Pers. ». 740.
— « Morìa di piantoni di gelso cagionata da Gibberella moricola (De Not.) ». 743.
PEROTTI. « Bacteri oligo- e mesonitrofili della campagna romana » 623.
PERUZZI. « Sui calcari a brucite di Teulada e sulla composizione mineralogica della predazzite ». 83.
PETRI. « Nuove ricerche sulla biologia della Stictio Panizzei De Not. ». 730.
PICCININI. V. *Plancher*.
PIERI. « L'infezione da Anchilostoma per la via cutanea ». 462; 547; 727.
PINCHERLE. « Sulle equazioni funzionali lineari ». 366.
PLANCHER e CARRASCO. « Sul β-etilindolo e sull'α-etiliden. $\beta.\beta$.N-trietilindolina ». 31.

PLANCHER e CARRASCO. Apertura di un loro piego suggellato. 555.
— e PICCININI. « Sulle combinazioni della β-fenilidrossilammina colle aldeidi aromatiche ». 36.
POCHETTINO. « Ulteriori ricerche sulla luminescenza catodica nei cristalli ». 220.
— « Sui risultati di due ascensioni meteorologiche di palloni-sonda compiute in Castelfranco Veneto nell'agosto 1905 ». 577.
PUCCIANTI. È approvata la stampa della sua Memoria: « Esperienze sulla dispersione anomala dei vapori metallici nell'arco elettrico alternativo, che illustrano la questione degli spettri molteplici di un elemento ». 463.

R.

REINA. Ringrazia per la sua elezione a Corrispondente. 464.
REINA e BARBIERI. « Rilievo planimetrico ed altimetrico di Villa Adriana, eseguito dagli allievi della Scuola d'Applicazione per gl'Ingegneri in Roma ». 499.
RICCI. « Sui gruppi di movimenti rigidi negli iperspazii ». 487.
RICCIOLI. « Intorno ai reperti del dott. John Siegel sul ciclo dei corpi di Guarnieri ». 629; 733.
VON RICHTHOFEN. Annuncio della sua morte. 398; 464. Sua Commemorazione. 629.
RIGHI. « Sulla diminuzione di resistenza prodotta nei cattivi conduttori dei raggi del radio ». 207.
RODANO. V. *Ulpiani.*
RÔITI. Fa parte dalla Commissione esaminatrice della Memoria *Puccianti.* 463.
VAN RYNBERK. « Ricerche sulla respirazione dei pesci ». 443; 530; 708.

S.

SALVO. V. *Palazzo.*
SANI. « Intorno all'olio di Arbutus Unedo ». 619.
SCARABELLI GOMMI FLAMINI. Annunzio della sua morte. 464.
SELLA. Ringrazia per la sua elezione a Corrispondente. 464.
SHERRINGTON. Ringrazia per la sua elezione a Socio straniero. 464.
SILBER. V. *Ciamician.*
SILVESTRI. « Un nuovo interessantissimo caso di germinogonia (poliembrionia specifica) in un Imenottero parassita endofago con particolare destino dei globuli polari e dimorfismo larvale ». 534.
STEFANINI. « Acumetro telefonico a solenoide neutro ». 15.
— V. *Battelli.*

T.

TACCONI. « Ulteriori osservazioni sopra i minerali del granito di Montorfano (Parisite, Ottaedrite, Zircone ecc.) ». 88.
— « Datolite di Buffaure (Val di Fassa) ». 584; 705.
TARAMELLI. « In ricordo di Leopoldo Pilla ». 411; 499.
TENCHINI e CAVATORTI. « Sulla morfologia della ghiandola tiroide normale nell'uomo ». 187.
THALÈN. Annunzio della sua morte. 357; 464. Sua Commemorazione. 478.
TIERI. È approvata la stampa della sua Memoria: « Azione delle onde elettriche sui cicli d'isteresi magnetica per torsione e per trazione ». 463.
TIZZONI e BONGIOVANNI. « Ancora sulla cura della rabbia coi raggi del radio e sul loro maccanismo d'azione ». 297.
TROJANI. Invia un piego suggellato. 481.

U.

ULPIANI e CINGOLANI. « Sulla fermentazione delle guanine ». 596.
— e RODANO. « Elettrosintesi nel gruppo degli ossimido-eteri ». 601.

V.

VENTURI. « Nuove determinazioni di gravità relativa in Sicilia ». 265; 309.

VIOLA. Ringrazia per la sua elezione a Corrispondente. 464.

VOGHERA. V. *Levi. E E.*

VOLTERRA. Fa parte delle Commissioni esaminatrici delle Memorie *Tieri* e *Gianfranceschi*. 463.

— « Sulle distorsioni generate da tagli uniformi ». 329.

INDICE PER MATERIE

A

ANATOMIA. « Il comportamento del nervo vago nella sua porzione intratoracica ed addominale ». *P. Dorello.* 103.

ASTRONOMIA. « Osservazioni astronomiche fatte a Tripoli d'Occidente nell'ecclisse totale di sole del 30 agosto 1905 ». *E. Millosevich.* 399.

— « Osservazioni della nuova cometa Schaer fatte all'equatoriale di 39 cm. dell'Osservatorio del Collegio Romano ». *Id.* 569.

B

BACTERIOLOGIA. « Sulla flora bacterica del formaggio di Grana ». *C. Gorini.* 396.

BACTERIOLOGIA AGRARIA. « Bacteri oligo- e mesonitrofili della campagna romana ». *R. Perotti.* 623.

BIOGRAFIA. « Commemorazione del Socio nazionale *Delpino* ». *A Borzì.* 464.

— « Commemorazione del Socio straniero *von Richthofen* ». *G. Dalla Vedova.* 629.

— « In ricordo di Leopoldo Pilla ». *T. Taramelli.* 411; 499.

BOTANICA. « Sulla Flora ipogea del Portogallo ». *O. Mattirolo.* 384.

C

CHIMICA. « Una nuova reazione della biossiammoniaca ». *A. Angeli* e *F. Angelico.* 411.

— « Sopra alcuni composti azotati ». *Id.* e *V. Castellana.* 657.

CHIMICA. « Sopra la nitrazione delle ammine ». *Id.* e *G. Maragliano.* 127.

— « Sopra gli ammino e diazopirroli ». *F. Angelico.* 167.

— « Azione dell'idrossilammina dell'α-benzilidrossilammina sull'etere trimetilossidomercurico ». *E. Azzarello.* 162.

— « Su alcuni chetoni pirazolinici ». *Id.* 229.

— « Azione del diozometano sull'etilene e sul diallile ». *Id.* 285.

— « Azione della soluzione acquosa di acetato mercurico sui composti olefinici ». *L. Balbiano.* 411.

— « Prodotti di condensazione dell'acido rodanico colle aldeidi ». *G. Bargellini.* 618; 688.

— « Sopra alcuni derivati solfonici dell'anidride naftalica ». *Id.* 618.

— « Sull'ossido superiore del nichelio ». *I. Bellucci* e *E. Clavari.* 234.

— « Sulle condizioni di precipitazione e di soluzione dei solfuri metallici ». *G. Bruni* e *M. Padoa.* 525.

— « Di un nuovo metodo per l'analisi elementare delle sostanze organiche ». *O. Carrasco.* 608.

— « Nuovo metodo per determinare il carbonio e l'idrogeno nelle sostanze organiche per mezzo dell'incandascenza elettrica ». *Id.* e *G. Plancher.* 528; 613.

— « Trasformazione dei pirroli in derivati del pirazolo ». *V. Castellana.* 242.

— « Sopra alcuni diazoindoli ». *Id.* e *A. D'Angelo.* 145.

— « Azioni chimiche della luce ». *G. Ciamician* e *P. Silber.* 375.

— « Sopra la formazione elettrolitica degli

iposolfiti ». *G. Levi* e *M. Voghera.* 433.

Chimica « Gli idrati di solfato di berillio ». *M. Levi-Malvano.* 502.

— « Posizione dei gruppi $-NO_2$ ed $-NH_2$ nei mononitro ed amminoderivati dell'aldeide e dell'acido piperonilici ». *E. Mameli.* 424.

— « Reazioni per determinare la posizione dei gruppi $-NO_2$ e $-NH_2$ nei mononitro ed aminoderivati dell'aldeide e dell'acido piperonilici ». *Id.* 510.

— « Sull'etere etilico triclorurato 1-2-2 ». *Id.* 587.

— « Azione dell'ioduro di magnesiopropile sul piperonal ». *Id.* e *E. Alagna.* 170.

— « Di alcuni sali doppi che i derivati jolidici formano col cloruro e col bromuro di mercurio ». *L. Mascarelli.* 199.

— « Nuovo metodo generale di sintesi di derivati del pirazolo ». *G. Minunni.* 414.

— « Nuove ricerche sui derivati idrossilamminici dei chetoni del tipo R.CH: CH.CO.CH:CH.R ». *Id.* e *R. Ciusa.* 420.

— « Sull'ossidazione delle aldossime aromatiche con nitrito di amile ». *Id. Id.* 518.

— « Sulla radioattività dei soffioni boraciferi della Toscana e sulla quantità di emanazione in essi contenuta ». *R. Nasini, G. Levi* e *F. Anderlini.* 70.

— « Sull'ergosterina ». *D. Ottolenghi.* 618; 697.

— « Su una nuova reazione colorata della colesterina ». *Id.* 618.

— « Azione dell'idrossilammina sull'etere dimetil-piron-dicarbonico ». *F. C. Palazzo.* 156; 244.

— « Sopra alcuni derivati azotati dell'acetil-carbinolo ». *Id.* e *A. Caldarella.* 151.

— « Azione dell'idrossilammina sull'etere diacetil-malonico ». *Id.* e *E. Carapelle.* 287.

— « Azione dell'idrossilammina sull'etere acetil-malonico ». *Id.* e *N. Salvo.* 252.

— « Sul β-etilindolo e sull'α-etilinden. $\beta.\beta$. N-trietilindolina ». *G. Plancher* e *O. Carrasco.* 31.

Chimica. « Sulle combinazioni della β-fenilidrossilammina colle aldeidi aromatiche ». *Id.* e *G. Piccinini,* 36.

— « Sulla fermentazione della guanina ». *C. Ulpiani* e *M. Cingolani.* 596.

— « Elettrosintesi nel gruppo degli ossimido-eteri ». *Id.* e *G. A. Rodano.* 601.

Chimica biologica. « I telluriti e seleniti come rivelatori d'inquinamenti batterici ». *B. Gosio.* 188.

Chimica agraria. « Intorno all'olio di Arbutus Unedo ». *G. Sani.* 619.

Corrispondenza relativa al cambio degli Atti. 48; 481; 635.

E

Elezioni di Soci e ringraziamenti dei Soci di nuova nomina. 464; 629.

F

Fisica. « Resistenza elettrica dei solenoidi per correnti di alta frequenza ». *A. Battelli.* 660.

— « Sulla natura della pressione osmotica ». *Id.* e *A. Stefanini.* 3.

— « Sui costituenti radioattivi dei sedimenti di Echaillon e Salins Moutiers ». *G. A. Blanc.* 322.

— « Sull'effetto fotoelettrico del Selenio ». *C. Carpini.* 667.

— « Su di un apparecchio per la misura assoluta del coefficiente di attrito interno del gas ». *S. Chella.* 23.

— « Misura del coefficiente d'attrito interno dell'aria a bassa temperatura ». *Id.* 584.

— « Radioattività dei fanghi di diverse sogenti minerali del Lazio ». *C. Feliciani.* 584; 674.

— « Le emanazioni del radio aumentano la conduttività dell'acqua ». *U. Grassi.* 281.

— « Influenza degli orli sulla capacità elettrostatica dei condensatori ». *R. Magini.* 681.

Fisica. « Sulla radioattività della sorgente Anticoli-Fiuggi ». *R. Nasini* e *G. Levi*. 411.

— « Osservazioni sulla pretesa radioattività dell'acqua ossigenata ». *M. Padoa*. 43.

— « Ulteriori ricerche sulla luminescenza catodica nei cristalli ». *A. Pochettino*. 220.

— « Sui risultati di due ascensioni meteorologiche di palloni-sonda compiute in Castelfranco Veneto nell'agosto 1905 ». *Id.* 577.

— « Sulla diminuzione di resistenza prodotta nei cattivi conduttori dei raggi del radio ». *A. Righi*. 207.

— « Acumetro telefonico a solenoide neutro ». *A. Stefanini*. 15.

Fisica terrestre. « Sismoscopio a doppio pendolo orizzontale per terremoti lontani ». *G. Agamennone*. 681.

— « Risultati pireliometrici ottenuti dal 3 luglio al 21 agosto 1902 al R. Osservatorio geofisico di Modena ». *C. Chistoni*. 76.

Fisiologia. « Azione dell'ossigeno nel malessere prodotto dalla rarefazione dell'aria. Esperienze fatte sopra di un orangutan ». *A. Agazzotti*. 94.

— « Azione dell'anidride carbonica nel malessere prodotto dalla rarefazione dell'aria. Esperienze sopra di un orangutan ». *Id.* 180.

— « Azione simultanea dell'O_2 e CO_2 nel malessere prodotto dalla rarefazione dell'aria. Esperienze sopra di un orangutan ». *Id.* 256.

— « Esperienze fatte sull'uomo respirando contemporaneamente CO_2 e O_2 alla pressione barometrica di 122 mm. corrispondente all'altitudine di 14,582 metri ». *Id.* 290.

— « Contributo alla fisiologia dei muscoli lisci ». *A. Mosso*. 570.

— « Ricerche sulla respirazione dei pesci ». *G. Van Rynberk*. 443; 530; 708.

— « Sulla morfologia della ghiandola tiroide normale dell'uomo ». *L. Tenchini* e *P. Cavatorti*. 187.

— « Ancora sulla cura della rabbia coi raggi del radio e sul loro meccanismo d'azione ». *G. Tizzoni* e *A. Bongiovanni*. 297.

G

Geodesia. « Rilievo planimetrico ed altimetrico di Villa Adriana eseguito dagli allievi della Scuola d'Applicazione per gl'Ingegneri in Roma ». *V. Reina* e *U. Barbieri*. 499.

— « Nuove determinazioni di gravità relativa in Sicilia ». *A. Venturi*. 265; 309.

Geologia. « Sull'Eocene di Chiaromonte-Gulfi in provincia di Siracusa ». *G. Checchia-Rispoli*. 528.

I

Istologia. « Intorno ai reperti del dott. John Siegel sul ciclo dei corpi di Guarnieri ». *G. Riccioli*. 629; 733.

M

Matematica. « Sulla deformazione dei paraboloidi ». *L. Bianchi*. 359.

— « Sulle formole generali di addizione delle funzioni ϑ di più argomenti ». *A. Capelli*. 59.

— « Sulle funzioni intiere trascendenti ». *C. A. Dell'Agnola*. 342.

— « Sulle focali di Minding ». *A. Del Re*. 386.

— « Intorno allo spezzamento delle linee parallele alle curve piane algebriche ». *A. Ferrari*. 275.

— « Sulle coppie di varietà geodeticamente applicabili ». *G. Fubini*. 315.

— « Le varietà rappresentate per mezzo di una matrice generica di forme e le varietà generate da sistemi lineari proiettivi di forme ». *C. Z. Giambelli*. 501: 570; 660.

— « Sui gruppi transitivi dello spazio ad n dimensioni ». *E. E. Levi*. 133; 214.

— « Sulle funzioni di due o più variabili complesse ». *T. Levi-Civita*. 492

Matematica. « Sulle equazioni funzionali lineari ». *S. Pincherle.* 366.
— « Sui gruppi di movimenti rigidi negli iperspazii ». *G. Ricci.* 487.
— « Sulle distorsioni generate da tagli uniformi ». *V. Volterra.* 329.
Meccanica. « Sul principio dei lavori virtuali in rapporto all'attrito ». *G. Almansi* 414.
— « Sull'interpretazione del nuovo teorema di Volterra sulla teoria dell'elasticità ». *G. A. Maggi.* 409.
Mineralogia. « Apparecchio per la separazione meccanica dei minerali ». *E. Clerici.* 585.
— « L'acqua nell'heulandite di Montecchio Maggiore ». *A. A. Ferro.* 140.
— « Sui calcari a brucite di Teulada e sulla composizione mineralogica della predazzite ». *L. Peruzzi.* 83.
— « Ulteriori osservazioni sopra i minerali del granito di Montorfano (Parisite, Ottaedrite, Zircone, ecc.) ». *E. Tacconi.* 88.
— « Datolite di Buffaure (Val di Fassa) ». *Id.* 584; 705.

N

Necrologie. Annuncio della morte del Socio nazionale Scarabelli Gommi-Flamini, 464; dei Soci stranieri: *Thalèn* 357, 464; *von Richthofen* 398, 464; *von Koelliker,* 629.

P

Parassitologia. « Due nuovi Flagellati parassiti ». *A. Foà.* 542.
— « Un nuovo interessantissimo caso di germinogonia (poliembrionia specifica) in un Imenottero parassita endofago con particolare destino dei globuli polari e dimorfismo larvale ». *F. Silvestri.* 534.
Patologia. « I corpi del Negri e l'infezione rabida da virus fisso a lento decorso ». *A. Bongiovanni.* 454.
— « Contributo sperimentale alla conoscenza della eredità nella infezione pneumococcica latente ». *L. Panichi.* 107; 191.
— « L'infezione da Anchilostoma per la via cutanea ». *G. Pieri.* 462; 547; 727.
Patologia vegetale. « Alterazioni delle castagne, cagionate da Penicillium glaucum ». *V. Peglion.* 45.
— « La rogna o tubercolosi del Nerium oleander ». *Id.* 462.
— « Intorno ad un caso di emiparasitismo del Rhacodium cellare Pers. ». *Id.* 740.
— « Morìa di piantoni di gelso cagionata da Gibberella moricola (De Not.) Sacc. ». *Id.* 743.
— « Nuove ricerche sulla biologia della Stictio Panizzei De Not. ». *L. Petri.* 730.
Pieghi suggellati. Piego inviato dal signor *Troiani.* 481; apertura di un piego dei signori *Plancher* e *Carrasco.* 555.

Z

Zoologia. « Sulla struttura dell'ovario dei Termitidi ». *G. Brunelli.* 121.
— « Sulla distruzione degli oociti nelle regine dei Termitidi infette da Protozoari, ed altre ricerche sull'ovario degl'insetti ». *Id.* 718.
— « Della degenerazione senile nei Protozoi ». *P. Enriques.* 351.
— « Ancora della degenerazione senile negli Infusorî ». *Id.* 390.
— « Della circolazione oscillante nella Phoronis psammophila ». *Id.* 451.
— « Un nuovo genere appartenente alla famiglia Chironomidae ». *G. Noè.* 114.
— « Contribuzione alla conoscenza del sensorio negli insetti ». *Id.* 721.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª TRANSUNTI.
2ª MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XIV. (1892-1905). Fasc. 12°, 2° sem.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIV. (1892-1905). Fasc. 5°-6°.
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-IV. Vol. V. Fasc. 1°-13°.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XI.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*

ULRICO HOEPLI. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 17 dicembre 1905.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Angeli e *Castellana*. Sopra alcuni composti azotati . . . . . Pag. 657
Battelli. Resistenza elettrica dei solenoidi per correnti di alta frequenza (*) . . . . . » 660
Giambelli. Le varietà rappresentate per mezzo di una matrice generica di forme e le varietà generate da sistemi lineari proiettivi di forme (pres. dal Socio *Segre*). . . . . » »
Carpini. Sull'effetto fotoelettrico del Selenio (pres. dal Corrisp. *Sella*). . . . . » 667
Feliciani. Radioattività dei fanghi di diverse sorgenti minerali del Lazio (pres. *Id.*) . . » 674
Magini. Influenza degli orli sulla capacità elettrostatica di un condensatore (pres. dal Corrisp. *Battelli*) (*) . . . . . » 681
Agamennone. Sismoscopio a doppio pendolo orizzontale per terremoti lontani (pres. dal Socio *Blaserna*) . . . . . » »
Bargellini. Sopra alcuni derivati solfonici dell'anidride naftalica (pres. dal Socio *Paternò*) » 688
Ottolenghi. Sull'ergosterina (pres. dal Socio *Menozzi*) . . . . . » 697
Tacconi. Datolite di Buffaure (Val di Fassa) (pres. dal Socio *Strüver*) . . . . . » 705
Van Rynberk. Ricerche sulla respirazione dei pesci (pres. dal Socio *Luciani*). . . . . » 708
Brunelli. Sulla distruzione degli ociti nelle regine dei Termitidi infette da Protozoi (pres. dal Socio *Grassi*). . . . . » 718
Noè. Contribuzione alla conoscenza del sensorio degli insetti (pres. *Id.*). . . . . » 721
Pieri. Osservazioni sulla biologia dell'Anchilostoma (pres. *Id.*) . . . . . » 727
Petri. Nuove ricerche sulla biologia della Stictis Panizzei De Not. (pres. dal Corrisp. *Cuboni*) . . . . . » 730
Riccioli. Intorno ai reperti del dott. John Siegel sul ciclo dei corpi di Guarnieri (pres. dal Socio *Grassi*) . . . . . » 733
Peglion. Intorno ad un caso di emiparasitismo del Rhacodium cellare Pers. (pres. dal Socio *Ciamician*) . . . . . » 740
Peglion. Morìa di piantoni di gelsi cagionata da Gibberella moricola (De Not.) Sacc. (pres. *Id.*) (*) . . . . . » 743
Indice del vol. XIV, 2° semestre 1905 . . . . . » 745

(*) Questa Nota verrà pubblicata nel prossimo fascicolo.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

526

SMITHSONIAN INSTITUTION LIBRARIES
3 9088 01356 8795